

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Studijní program M2301 – Strojní inženýrství

Strojírenská technologie
Zaměření tváření kovů a plastů

Katedra strojírenské technologie
Oddělení tváření kovů a plastů

Příprava polymerní směsi pro zvlákňování

The preparation of the polymer blend for spinning

Lukáš Novotný

KSP-TP

Vedoucí diplomové práce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld – *TU v Liberci*
Konzultant diplomové práce: Mgr. Lukáš Plíštil – *Elmarco s.r.o., Liberec*

Rozsah práce a příloh:

Počet stran	64
Počet tabulek	8
Počet příloh	2
Počet obrázků	44

Datum: 27.5.2011

ANOTACE

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra strojírenské technologie

Oddělení tváření kovů a plastů

Studijní program: M2301 – Strojní inženýrství
Diplomant: Lukáš Novotný
Téma práce: Příprava polymerní směsi pro zvlákňování
The preparation of the polymer blend for spinning
Číslo DP: KSP-TP
Vedoucí DP: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld – *TU v Liberci*
Konzultant: Mgr. Lukáš Plíštil – *Elmarco s.r.o., Liberec*

Abstrakt:

Diplomová práce se zabývá přípravou polymerní směsi v závislosti na použitém aditivu a jeho procentuálním zastoupení. Dále přípravou směsi v závislosti na použitém strojním zařízení pro hnětení. A v poslední řadě také na přípravu polymerní směsi na parametrech technologie hnětení.

Abstract:

The diploma work deals with prepare the polymer blend in dependence on the using additive and his substitution of percent. Next is preparation the blend in dependence on machinery for kneading. And in the end of line is preparation of the polymer blend in dependence on kneading parameters.

Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 27. května 2011

.....

Lukáš Novotný

Dvorská 396

460 05 Liberec 5

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat všem, kteří aktivně přispěli k vypracování této diplomové práce. Zvláštní poděkování patří zajisté prof. Dr. Ing. Petru Lenfeldovi, Mgr. Lukáši Plíštilovi a Ing. Janu Váchovi za věnovaný čas při konzultacích a poskytnuté informace.

Dále rodičům, kteří mne nemálo a nekrátkou dobu podporovali ve studiích.

OBSAH

OBSAH.....	6
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	8
1 ÚVOD.....	10
2 TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1 Nanovláknna	13
2.1.1 Charakteristika nanovláknna.....	13
2.1.2 Vlastnosti nanovláken.....	15
2.1.3 Metody výroby nanovláken	15
2.2 Elektrostatické zvlákňování (elektrospinning)	18
2.2.1 Elektrostatické zvlákňování z trysky	19
2.2.2 Elektrostatické zvlákňování z tyčinky	20
2.2.3 Elektrostatické zvlákňování	
z rotační elektrody (technologie Nanospider).....	21
2.2.4 Parametry ovlivňující morfologii vláken.....	22
2.2.4.1 Viskozita směsi	23
2.2.4.2 Povrchové napětí.....	26
2.2.4.3 Termodynamická teplota	27
2.2.4.4 Relativní vlhkost vzduchu	27
2.2.4.5 Elektrická vodivost	27
2.2.4.6 Měrná elektrická vodivost	28
2.2.4.7 Vzdálenost mezi elektrodami.....	29
2.2.5 Nároky na podkladový materiál.....	29
2.2.6 Materiály vhodné ke zvlákňování.....	30
2.3 Polypropylen.....	30
2.3.1 Výroba polypropylenu	30
2.3.2 Vlastnosti polypropylenu	33

2.4	Technologie hnětení.....	33
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
3.1	Použité materiály pro experimentální měření.....	35
3.1.1	Polypropylen Licocene PP 6502 GR TP a Licocene PP 6102 GR M1000	35
3.1.2	Aditivum	36
3.1.3	Podkladový materiál	37
3.2	Příprava směsi polymerních vzorků	37
3.3	Postup experimentu.....	38
3.3.1	Příprava taveniny bez užití hnětacího zařízení	38
3.3.2	Příprava taveniny s užitím hnětacího zařízení	39
3.4	Technologie a proces zvlákňování.....	41
3.5	Naměřené hodnoty	47
3.5.1	Naměřené hodnoty pro směsi připravené bez použití hnětacího zařízení	47
3.5.2	Naměřené hodnoty pro směsi připravené s použitím hnětacího zařízení	48
3.6	Vyhodnocení výsledků	49
3.6.1	Vyhodnocení průměrů vláken.....	49
3.6.2	Vyhodnocení tlakového spádu.....	50
3.6.3	Vyhodnocení plošné hmotnosti	52
3.7	Vyhodnocení struktury vzorků	53
4	ZÁVĚR	58
	POUŽITÁ LITERATURA	60
	SEZNAM PŘÍLOH.....	64

Seznam použitých zkratek a symbolů

Symbols

a	šířka	[m]
l	délka, vzdálenost	[m]
m	hmotnost	[kg]
$ot.$	otáčky	[ot./min]
p	tlak	[bar]
t	čas	[s]
u	rychlost	[m.s ⁻¹]
E	modul pružnosti	[MPa]
F	síla	[N]
G	elektrická vodivost	[m ⁻² ·kg ⁻¹ ·s ³ ·A ²]
I	elektrický proud	[A]
M_{pl}	plošná hmotnost	[g/m ²]
M_r	relativní molekulová hmotnost	[-]
N	propustnost	[l.m ⁻² ·s ⁻¹]
P	výkon	[W]
Q	průtok vzduchu	[m ³ ·m ² ·min ⁻¹]
RH	relativní vlhkost	[%]
Rm	pevnost v tahu	[MPa]
S	plocha	[m ²]
S_g	specifický povrch	[m ² g ⁻¹]
T	termodynamická teplota	[K]
U	elektrické napětí	[V]
V	objem	[m ³]
ρ	hustota	[kg.m ⁻³]
τ	tečné napětí	[MPa]
η	dynamická viskozita	[Pa.s]
ν	kinematická viskozita	[m ² ·s ⁻¹]
γ	měrná elektrická vodivost	[S/m ⁻¹]
ϕ	tekutost	[Pa.s ⁻¹]
σ	povrchové napětí	[Pa]
θ	relativní vlhkost vzduchu	[%]

Zkratky

<i>jpg.</i>	joint photographic group
<i>tif.</i>	Tagged Image File
<i>obr.</i>	obrázek
<i>tab.</i>	Tabulka
<i>PP</i>	polypropylen
<i>TBHPB</i>	Tributylhexadecylphosponiumbromid
<i>PP-E</i>	expandovaný polypropylen
<i>ETD</i>	Everhart Thornleyův detektor
<i>PA</i>	Polyamid
<i>PVDF</i>	Polyvinylidenefluorid
<i>PMMA</i>	polymethylmetakrylát
<i>PLA</i>	polylaktid
<i>PCL</i>	polycaprolakton
<i>PVA</i>	polyvinylalkohol
<i>PAN</i>	polyakrylonitril
<i>PVP</i>	polyvinylpyrrolid
<i>PS</i>	polystyren
<i>PAI</i>	polyamidimid
<i>PMMA</i>	polymethylmetakrylát
<i>PAA</i>	polyakrylacid
<i>PSMA</i>	polystyrenmetakrylát
<i>PEA</i>	polyesteramid
<i>PSU</i>	polysulfon
<i>PES</i>	polyestersulfon
<i>PUR</i>	polyuretan
<i>APA</i>	Polymetaaramid

1 ÚVOD

Od roku 1959 kdy Richard P. Feynman prvně poukázal na možnosti nano rozměru a zavedl pojem nanotechnologie je tento pojem zařazen k jedné z nejčastěji diskutovaných technologií současnosti. Přednáška měla název „There´s Plenty of Room at the Bottom“ a poukazovala na možnosti praktického využití světa atomů a molekul v budoucnosti.

Jako nanotechnologie je nazýván obor vývoje a výzkumu, při kterém jsou vytvářeny a zkoumány materiály v měřítku nano (10^{-9} mm), alespoň jednoho ze svých rozměrů.

Při užití nanotechnologie v textilní výrobě, kterou se firma Elmarco zabývá je snaha vyrobit co nejjemnější vlákna o co nejmenších pórech, tedy tzv. nanovlákna. Tato přidaná membrána je schopna uplatnit se v mnohých oborech a technologických procesech. Jeho využití sahá od biomedikálních aplikací, kompozitních aplikací, elektrických a optických aplikací až po filtrační aplikace, které jsou v této době asi nejvíce využívány.

Nanovlákna získáváme několika technologiemi. Ovšem většina z nich slouží pouze pro laboratorní výrobu nanovláken. Jako nejvíce použitelnou metodou se jeví elektrostatické zvlákňování. To je také spolu s technologií rozfukováním z taveniny (melt- blown) jako jediné použitelné pro průmyslovou výrobu.

Výrobu a morfologii vláken ovlivňuje řada parametrů. Těmito parametry jsou viskozita směsi, povrchové napětí, termodynamická teplota, relativní vlhkost prostředí, elektrická vodivost a vzdálenost mezi elektrodami.

Cílem diplomové práce byla příprava a porovnání polymerních směsí v závislosti na použitém aditivu a jeho procentuálním zastoupení. Dále příprava směsí v závislosti na použitém strojním zařízení pro hnětení a parametrech technologie hnětení.

Diplomová práce vznikla na základě finanční podpory projektu studentské grantové soutěže 2822 ze strany TUL v rámci podpory specifického vysokoškolského výzkumu.

Experimentální část diplomové práce byla vytvořena ve spolupráci s firmou Elmarco s.r.o. Tato firma je první na světě, která vyrábí a prodává zařízení na výrobu nanovláknenného materiálu v průmyslovém měřítku. Základ svého úspěchu firma staví na spolupráci s předními světovými univerzitami a průmyslovými společnostmi působícími na globálním trhu.



Obr. 1-1: Logo společnosti Elmarco s.r.o. [1].

Společnost je v současné době rozdělena do dvou divizí – divize Nano a divize Assembly Services. Divize Nano se zaměřuje na výrobu zařízení, která produkují nanovláknna. Zařízení NanospiderTM je zkonstruováno k výrobě všech druhů anorganických a organických nanovláken. Celý sortiment obsahuje nejen zařízení pro laboratoře umožňující výzkum a vývoj nanovláken, ale také výrobní linky pro malosériovou výrobu a průmyslové velkokapacitní linky. Největší cílovou skupinou pro zařízení NanospiderTM jsou firmy z oblasti filtračního průmyslu. Je to dáno vlastnostmi nanovláken, které představují značnou přidanou hodnotu právě pro filtrační produkty. Divize Assembly Services reprezentuje původní obchodní činnost společnosti a nabízí kompletní outsourcingové služby pro výrobní zařízení a subsystémy. Od vzniku společnosti nejvýznamnější podíl zakázek divize Assembly Services směřuje do polovodičového průmyslu, který je známý svými nároky na kvalitu a preciznost výrobků.

Společnost byla založena v roce 2000 jako výrobce plastových zařízení pro polovodičový průmysl. Zlom nastal v roce 2004, kdy byl ve spolupráci s Technickou univerzitou v Liberci vyvinut a představen prototyp zařízení NanospiderTM. Od té doby

společnost Elmarco urazila významný kus cesty a v současné době je leaderem ve výrobě zařízení na výrobu nanovláken v průmyslovém měřítku. Dalším významným krokem byla expanze společnosti do USA a Japonska v letech 2008 a 2009 a zároveň otevření R&D centra pro výzkum a vývoj v Liberci, v roce 2008.

Elmarco působí na třech kontinentech. V České republice, v Liberci, se nachází sídlo společnosti, centrum pro výzkum a vývoj a kanceláře pro evropský obchod. Americká pobočka v Severní Karolíně a japonská pobočka v Tokiu nabízí zákazníkům showroomy s ukázkou produkčních zařízení a obchodní podporu pro Ameriku a Asii.

Elmarco v současnosti celosvětově zaměstnává kolem 250 specialistů, z nichž 45 pracuje v oblasti výzkumu a vývoje. [1]

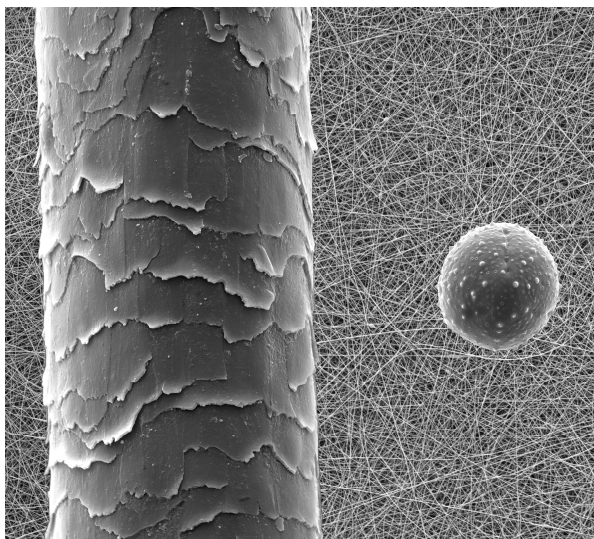
2 TEORETICKÁ ČÁST

V této části práce jsou vysvětleny jednotlivé souvislosti a pojmy, týkající se nanovláken, elektrostatického zvlákňování a zařízení sloužících k výrobě a vyhodnocení nanovláknenných vrstev vytvářených elektrostatickým zvlákňováním s užitím rotační elektrody. Dále jsou zde popsány vlastnosti a výroba polypropylenu a jeho využití v průmyslovém měřítku vzhledem k nanovláknům. V závěru teoretické části jsou popsány zařízení a materiály, které byly využity pro experimentální část práce.

2.1 Nanovláken

2.1.1 Charakteristika nanovláken

Pod pojmem nanovlákeno je myšleno vlákeno, jehož průměr je až tisíckrát menší, než je průměr lidského vlasu (obr. 2-1), tedy v rozsahu nanometrů ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Jedná se o tzv. submikronová vláken. Submikronová oblast je oblastí, jež má rozměry stovek nanometrů. Z hlediska vnitřního rozpoložení lze říci, že pesimisté nazývají vláken kolem 100nm za submikronová, kdežto optimisté za nanovláken. Do průřezu takovýchto vláken se vměstná na desetitisíce makromolekul. Vedle nejčastějších polymerních nanovláken jsou možná i nanovláken kovová, skelná, keramická a uhlíková [2].



Obr. 2-1: Spleť nanovláken v porovnání s lidským vlasem a zrnkem pylu [3].

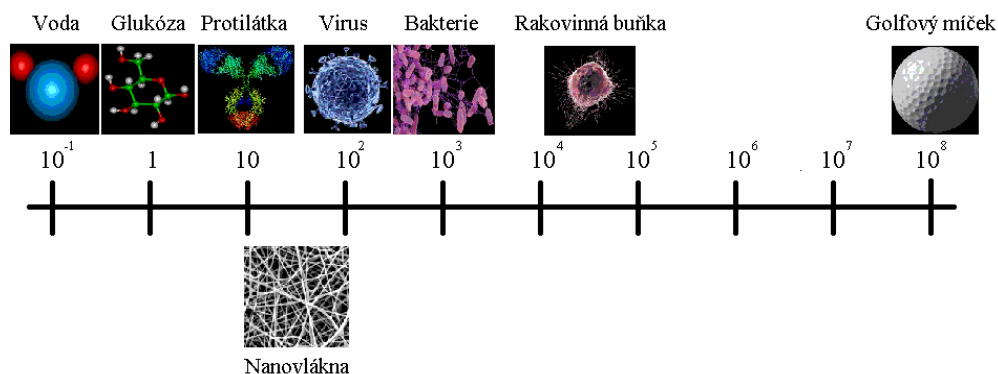
Průměry nanovláken se pohybují v rozmezí 50-1000 nanometrů, tudíž nejsou větší, než 1 μm . Jsou tedy o několik řádů nižší, než průměr vláken, která jsou vyrobena běžným způsobem zvlákňování. Vlákná nejsou samostatně viditelná lidským okem. Při výrobě jsou vlákna zvlákňována na podkladový materiál, kde vytváří tzv. membránu.

Takováto membrána s velkou hustotou a malou velikostí pórů je velmi dobře použitelná například pro filtrační a ochranné prostředky. Ať už jde o filtraci v oblasti automobilového průmyslu, zdravotního průmyslu či ochraně proti chemickým zbraním. Jak je vidět z obrázku č. 2-2, bakterie či virus mají větší velikost molekuly, než je velikost pórů nanovlákenné vrstvy. Z toho plyne, že nanovlákenná membrána je schopna zabránit takovýmto útvarům a organismům vstoupit do míst, která chceme nanovlákennou membránou chránit. Díky své nízké hmotnosti je lze dále použít v oblasti technických textilií. Zde jsou nanovlákenné vrstvy užitečné například v izolačních a protihlukových vrstvách.

Struktura lidské tkáně je velmi podobná nanovlákenné struktuře. Díky tomu lze nanovlákná užít i v oblasti biomedicíny. Například pro výrobu obvazových materiálů, umělých chlopní, krevních cév, biokompatibilních prvků při plastických operacích.

Nanovlákenná vrstva vytváří přidanou hodnotu podkladovému materiálu. Tato přidaná hodnota, vzhledem ke svým vlastnostem, má vynikající poměr užitkových vlastností k ceně. Proto výsledný produkt ve formě podkladového materiálu a nanovlákenné vrstvy není ve svém důsledku tak finančně nákladný.

Nanotechnologie je označována za technologii třetího tisíciletí a potenciálně může přinést další průmyslovou revoluci. [2,4 - 6]



Obr. 2-2: Porovnání velikostí na jednotkové ose [6].

2.1.2 Vlastnosti nanovláken

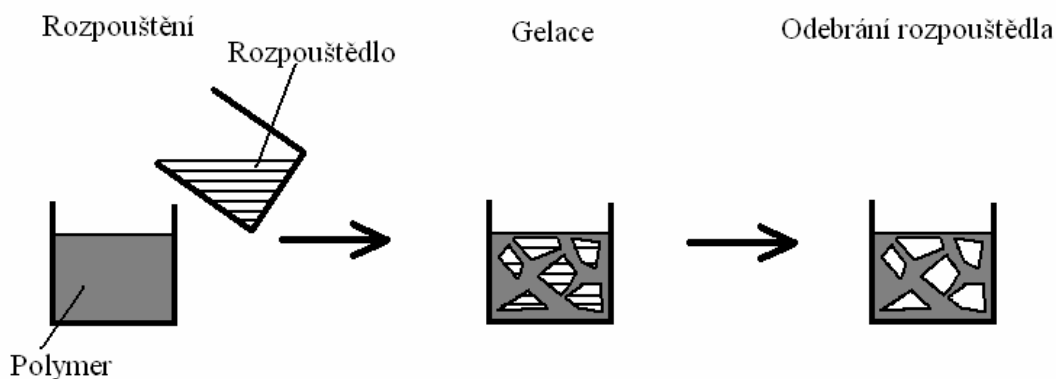
Kromě hlavní přednosti, kterou je průměr vláken 50 – 1000 nm mají nanovláknenné vrstvy mnohé další přednosti. Jednou z nich je fakt, že mají velmi velký specifický povrch. Specifický povrch je plocha povrchu pevné látky, vztažená na jednotku hmotnosti ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Uvádí se, že v jednom m^2 jsou až stovky metrů vláken. To znamená, že v jednom metru čtverečním nanovláknenné plochy je opravdu malá hmotnost nanovláken. Další jejich velkou výhodou je jejich vysoká porozita při velmi malé velikosti póru. Tato skutečnost je zásadní a průlomovou vlastností nanovláken. Zvláknovat můžeme celou škálu materiálů od organických, syntetických polymerů až po biopolymery, a to jak z taveniny, tak roztoku. [7,3]

2.1.3 Metody výroby nanovláken

Vedle elektrostatického zvláknování existují i další technologické metody výroby nanovláken. Tyto metody jen zmíním z hlediska souhrnu, nebudu je však rozebírat detailně, protože se budeme detailně zabývat technologií elektrostatického zvláknování.

1) Fázová separace (Phase separation)

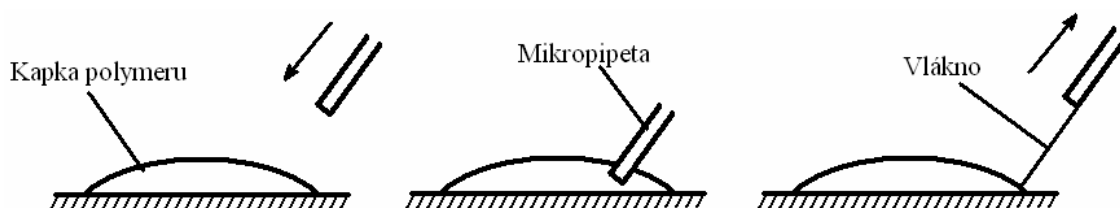
Fázovou separací získáme nanovláknena o průměru okolo 50-500 nm. Proces spočívá v nalití malého množství rozpouštědla (např. 2 ml tetrahydrofuranu) do nádoby s polymerem (např. kyselina polymléčná). Zahřáním na teplotu gelace (závislé na koncentraci polymeru a roztoku) vznikne gel. Následně je vymýváním vodou odstraněno rozpouštědlo. Postup je zřejmý z obr. 2-3. Gel je pak vyndán z nádoby a vysušen pomocí metody mrazového sušení (freeze drying). Tím získáme nanovláknno strukturu. Požadavky na strojní vybavení jsou při zvláknování metodou fázové separace nízké oproti ostatním metodám. Nevýhodou metody fázové separace je její využitelnost jen na omezený okruh polymerů. Ty se musí nechat zgelovatět ve zvoleném rozpouštědlovém systému. [2,7-9]



Obr. 2-3: Postup fázovou separací [2].

2) Tažení (drawing)

Metoda je založena na tažení vláken z kraje malé kapky pomocí mikropipety a mikromanipulátoru. Postup je patrný z obr. 2-4. Vláknو musí být dlouženo rychlostí cca 10^{-4} m.s^{-1} , aby byl proces úspěšný. Průměr vytvářených vláken se obvykle pohybuje v rozsahu 2nm až 100nm a délce 10nm až několik milimetrů. Získáváme tak velmi dlouhá vlákna. Požadavky na strojní vybavení jsou nízké. Výhodou jsou velmi jemná a dlouhá vlákna, avšak nevýhodou je nestabilní diskontinuální proces a tudíž malá produktivita. [2,7-9]

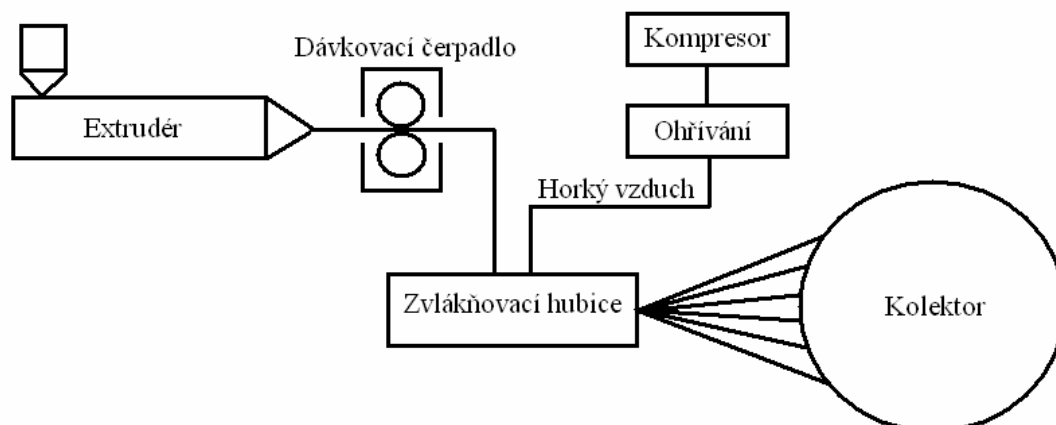


Obr. 2-4: Postup tažení nanovláken [1].

3) Rozfukování z taveniny (Melt-blown)

Tato metoda je použitelná pro průmyslovou výrobu nanovláken. Velikosti vyrobeného vlákna jsou o průměru větším než 250 nm. Požadavky na strojní vybavení jsou však vysoké, jak je vidět z obr 2-5. Výhodou této metody je vysoká produktivita, ale bohužel je tato metoda použitelná jen pro některé polymery (např.

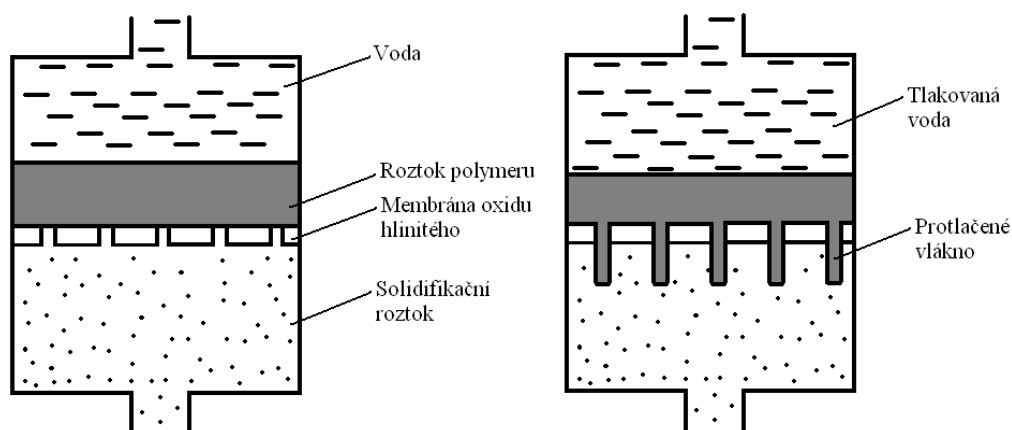
vysokohustotní polypropylen). Ty musí být termoplastické a musí mít vhodnou viskozitu taveniny. [2,7-9]



Obr. 2-5: Princip technologie melt-blown [2].

4) Syntéza šablonou (Template Synthesis)

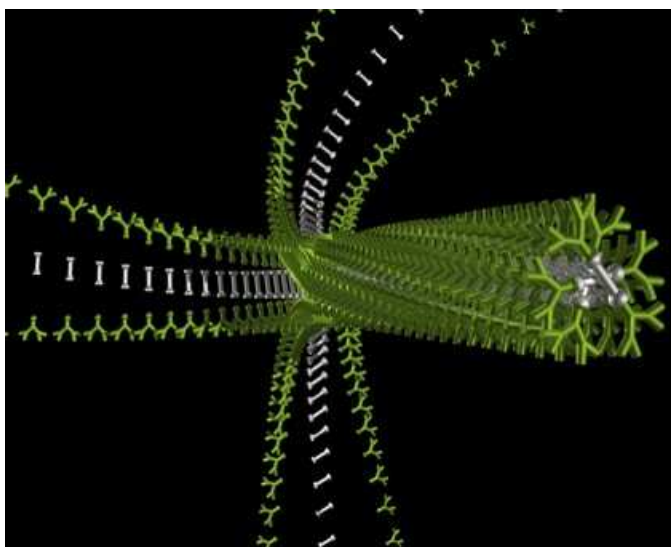
Jedná se o laboratorní metodu výroby nanovláken, kterou lze získat průměry nanovláken cca 100 nm a délku cca 10 nm. Princip je zřejmý z obr 2-6. Vhodnými požadavky na strojní vybavení jsou membrány či šablony. Membrány jsou vyrobeny ze speciálních materiálů, jako například oxidy kovů (oxid hlinitý) a podobně. Díky vhodné použité šabloně či membráně lze poměrně přesně ovlivňovat rozměry výsledných nanovláken. Nevýhodou je využívání speciálních šablon a membrán, které jsou nejen složité na výrobu, ale také velmi nákladné na pořízení. [2,7-9]



Obr. 2-6: Postup výroby nanovláken syntézou přes šablonu [2].

5) Samosestavování (Self-Assembly)

Jedná se o laboratorní metodu, u které nelze řídit rozměry výsledných nanovláken. Získáváme ovšem vlákna o velmi malém průměru (přibližně 7-100 nm) a délky okolo 20 nm. Nároky na vybavení jsou poměrně náročné. Principem je skládání nanovláken z molekul jako ve stavebnici jak ukazuje obr. 2-7. Uspořádání molekul je obvykle koncentrické. [2,7-9,10]



Obr. 2-7: Princip samosestavování[10].

6) Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování, neboli elektrospinning (z anglického překladu) je doposud nepoužívanější a nejvýkonnější technologie pro tvorbu nanovláknenných materiálů. Výroba je prováděna z taveniny (melt) nebo roztoku. Častěji jsou nanovlákna vytvářena z polymerního roztoku než z taveniny. Důvodem je vysoká viskozita taveniny, která neumožňuje tvorbu potřebně jemných vláken. [2,7-9]

2.2 Elektrostatické zvlákňování (elektrospinning)

V této kapitole jsou popsány základní metody elektrostatického zvlákňování. Elektrostatické zvlákňování z válcové elektrody je popsáno pro technologii na strojích Nanospider.

Technologie elektrospinningu byla prvně zmíněna v roce 1914. Američan s českými kořeny John Zelený prvně vytvářel velmi jemná vlákna užitím elektrostatické síly přes jehlu a stříkačku z polymerního roztoku. Patentovat si jej ovšem nechal až o 20 let později Anton Formhals. [7]

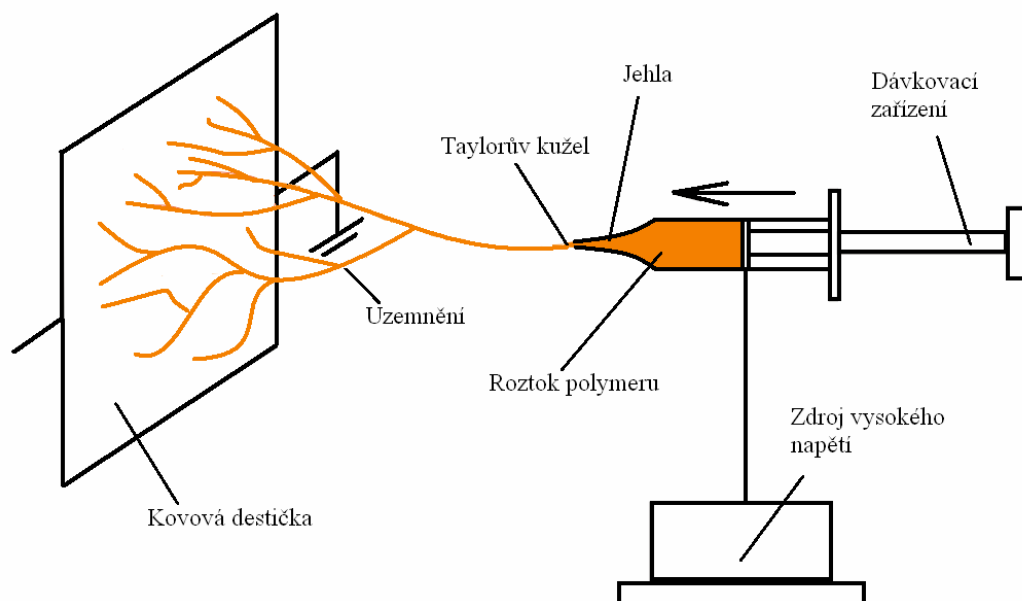
Vlastní proces je založen na principu využívající vysokého napětí pro vytvoření elektricky nabitého proudu taveniny či roztoku polymeru. Elektroda vysokého napětí je přímo vložena do taveniny či polymerního roztoku.

Doposud jsou známy tři metody využívající elektrostatické zvlákňování. Z trysky (jehly), tyčinky a rotující elektrody. [2,8,9]

2.2.1 Elektrostatické zvlákňování z trysky

Jde o nejjednodušší elektrostatickou metodu zvlákňování. Byla užita jako první metoda elektrospinningu. Elektroda měla tvar kapiláry, která byla na konci opatřena jehlou, jak je vidět na obr. 2-8. Roztok byl tlačěn stříkačkou k ústí jehly. Díky vysokému napětí se po přetlačení kohezní síly elektrostatickou silou začne na ústí jehly vytvářet tzv. Taylorův kužel. Taylorův kužel je zachycen na obr. 2-10. Proud polymerního roztoku je díky vlivu elektrostatických sil přitahován k uzemněné elektrodě. V prostoru mezi elektrodami dochází k odpaření většiny rozpouštědla a také ke dloužení vláken. Vlákna jsou zachytávána na kovovou destičku, která může být opatřena přenosnou textilií. Zde se z vláken odpařuje zbylé rozpouštědlo a vlákna tuhnou do finální podoby.

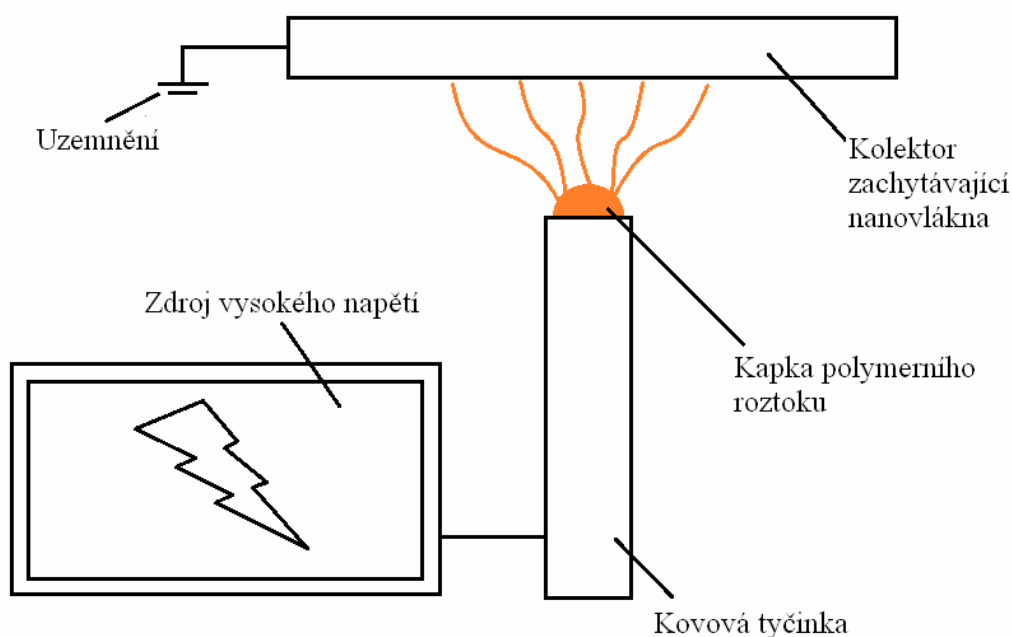
Tato metoda je použitelná jen jako laboratorní. Měla však zásadní vliv pro vznik technologie elektrostatického zvlákňování. Zvýšení produktivity této metody by bylo možné použitím více trysek vedle sebe. Nevýhodou je problém s ucpáváním trysek a navýšení produktivity díky více tryskám není nijak výrazné. [7-9]



Obr. 2-8: Schéma zvlákňování z trysky užitím jehly a stříkačky (Needle electrospinning).

2.2.2 Elektrostatické zvlákňování z tyčinky

Zjištění, že Taylorovy kužele, obr. 2-10, vznikají i z velmi malé kapky polymerní směsi, do které je přivedeno napětí, bylo zásadní pro vývoj technologie zvlákňování z tyčinky, které je znázorněné na obrázku 2-9.



Obr. 2-9: Schéma zvlákňování z tyčinky.

Tato metoda však stále ještě neumožňovala požadované navýšení výkonu a produktivity, jaké bylo cílem výzkumu. Byla však dalším krokem k vývoji elektrostatického zvlákňování a byla základem elektrostatického zvlákňování z rotační elektrody. [7-9]



Obr. 2-10: Taylorův kužel vzniklý z kapky roztoku při elektrostatickém zvlákňování z tyčinky [9].

2.2.3 Elektrostatické zvlákňování z rotační elektrody (technologie Nanospider)

Tato technologie vznikla na Technické univerzitě v Liberci (Fakultě textilní) a byla prvně průmyslově použita a odzkoušena na zařízení Nanospider firmy Elmarco.



Obr. 2-11: Zařízení Nanospider NS LAB-M firmy Elmarco s.r.o [11].

Nanospider je zařízení, které umožňuje výrobu nanovláknenných netkaných textilií (náhodné uspořádání) v průmyslovém měřítku. Je založena na modifikovaném elektrospiningu. K vytvoření nanovláken z polymerních směsí je využito silného elektrostatického pole. Zvlákňovací hlava má vždy rotační tvar, například ve formě struny, válce a podobně. Hlava je ponořena do roztoku či taveniny, ve které se smáčí a rotací je pak neustále nanášena tenká vrstva polymeru na elektrodu. V horní úvrati elektrody jsou díky vysokému napětí vytvářeny Taylorovy kužele a vytahována nanovláknena směrem k zemnicí elektrodě. Vlákna se zachytávají na pás podkladového materiálu. Pás podkladového materiálu je konstantní rychlostí odvíjen a tím je docíleno vytvoření tenké souvislé vrstvy nanovláken. Podkladová textilie s tenkou vrstvou nanovláken je odvíjena do rotačního zásobníku (role). [2,8,9,12-14]



Obr. 2-12: Pohled na 20ti cm elektrodu v laboratorním zařízení Nanospider LAB-M společnosti Elmarco s.r.o. [14].

2.2.4 Parametry ovlivňující morfologii vláken

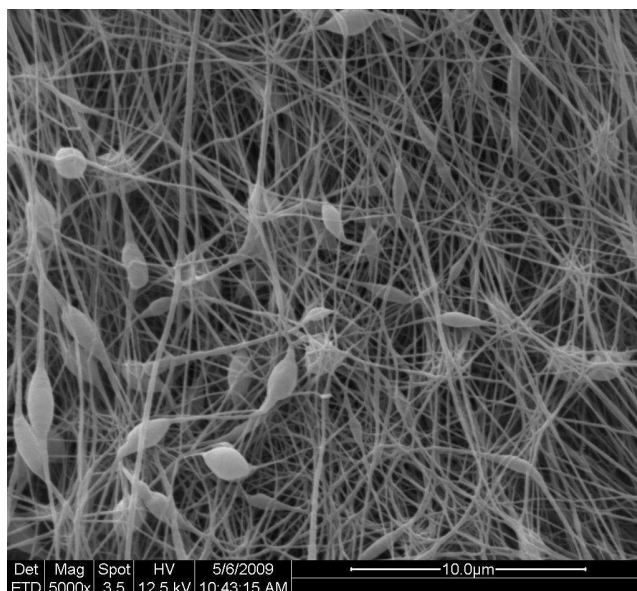
V poslední době se výzkum zaměřuje na detailní pochopení elektrospiningu, přednostně na vliv a souvislost parametrů procesu na morfologii, distribuci a velikost vláken. Výzkum ukázal, že velikost a kvalita nanovláken závisí na parametrech roztoku, intenzitě elektrického pole a klimatických podmínkách. Důležitými parametry roztoku jsou především viskozita, povrchové napětí a elektrická vodivost.

Intenzitu elektrického pole ovlivňuje velikost použitého napětí, vzdálenost elektrod a jejich tvar. Klimatickými podmínkami je myšlena termodynamická teplota

a relativní vlhkost. V případě použití pipety jako dávkovače polymeru je důležitá také rychlost podávání roztoku polymeru. [8]

2.2.4.1 Viskozita směsi

Viskozita směsi má zásadní vliv na celý průběh elektrostatického zvlákňování. Jen dostatečně viskózní tavenina či roztok mohou být zvlákňovány. Vysoká tekutost taveniny či polymeru způsobuje korálkový defekt, obr. 2-13. Máme-li viskozitu příliš vysokou, řetězce roztoku či taveniny polymeru jsou více spletené a kladou tak větší odpor při zvlákňování. Tím jsou výsledná vlákna tlustší. Vyšší viskozita také způsobí vznik sekundárních Taylorových kuželů. Tento jev se projeví při snížení plošného nánosu vláken. [16]



Obr. 2 -13: Korálkový defekt [17].

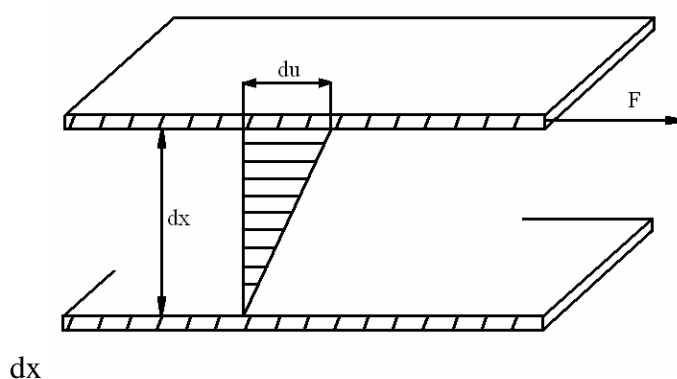
Viskozita je zapříčiněna odporem, který klade skutečná kapalina (a některé plyny) proti pohybu svých částic. Na obr. 2-14 je znázorněné proudění skutečné tekutiny mezi dvěma rovinnými deskami, z nichž jedna je stabilní a druhá se pohybuje rychlostí u . Částice, které jsou v bezprostřední blízkosti těchto desek, mají jejich rychlost a částice proudící v mezeře mezi deskami mají rychlost rozloženou lineárně.

Pohybující se částice rychlostí strhává sousední částice do pohybu v důsledku vazkého tření. Pohybuje li se kapalina ve vrstvách, vznikají mezi nimi tečná napětí. [16,18,19]

Smykové (tečné) napětí viskózní tekutiny materiálu je definováno Newtonovým zákonem

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} = \eta \cdot D \quad (1)$$

kde η je dynamická viskozita materiálu [Pa.s], du je rychlost částice [m.s⁻¹], dx je vzdálenost rovin [m], D je Gradient rychlosti [-].



Obr. 2-14: Rychlostní profil toku v kapalině mezi pohybující se a stojící vrstvou [16].

Kapaliny, které nelze popsat Newtonovým zákonem, nazýváme nenewtonovské kapaliny. Jsou to zpravidla reologicky složitější kapaliny jako například roztoky a taveniny polymerů. Jsou popisovány zdánlivou viskozitou η_z s jednotkou [Pa.s], která však není látkovou konstantou. Je závislá na rychlosti deformace D nebo na tečném napětí

$$\tau = \eta_z \cdot D \quad (2)$$

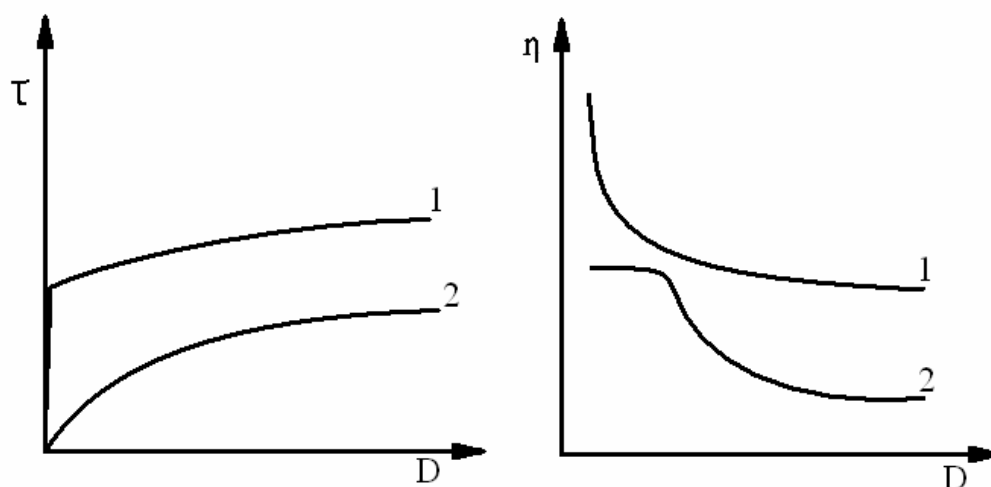
kde τ je tečné napětí [MPa], η_z je zdánlivá viskozita [Pa.s], D je gradient rychlosti [-].

Základními typy nenewtonských kapalin jsou binghamské (ideálně plastické), dilatantní, pseudoplastické a skutečně plastické. Roztoky polymerů patří mezi pseudoplastické kapaliny. U takových látek se zdánlivá viskozita s rostoucím gradientem rychlosti zvyšuje. Dělí se někdy podle průběhu tokové křivky na dvě podskupiny, pravé pseudoplastické kapaliny a strukturně viskózní kapaliny. Lze u nich stanovit dvě hodnoty limitní zdánlivé viskozity. Pro pseudoplastické látky je $\tau_1 = 0$, $n < 1$. Pro nelineární průběhy se používá mocninný vztah:

$$\tau = \tau_1 + k(du/dy)^n \quad (3)$$

kde τ je tečné napětí [Pa], τ_1 je napětí [Pa], k je koeficient konzistence [$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$], du je rychlost částice [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$], dx je vzdálenost rovin [m].

Jedním z možných způsobů, jak snížit viskozitu polymerního roztoku, je zředění roztoku polymeru. [16,18,19]



Obr. 2-15: Tokové křivky pro závislost $\tau - D$, $\eta_z - D$: č.1: pseudoplastická kapalina. č.2: strukturně viskózní kapalina [16].

2.2.4.1.1 Dynamická viskozita

Dynamická viskozita je charakteristickým parametrem látek (kapalin) a značí se η . Její závislost je vztažena na aktuální teplotu a tlak. U plynů s teplotou roste.

U kapalin s rostoucí teplotou dynamická viskozita klesá. Jednotkou dynamické viskozity je [Pa.s]. [16,18,19,20]

2.2.4.1.2 Kinematická viskozita

Kinematická viskozita ν neboli vazkost má jednotky [m².s⁻¹]. Kinematickou viskozitou je dobré popisovat děje, které jsou závislé jak na hustotě, tak na dynamické viskozitě. Příkladem může být popis hydrodynamiky kapalin. Je podílem dynamické viskozity η k hustotě ρ této tekutiny. Vztah je tedy potom. [16,18-20]

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (4)$$

kde ν je kinematická viskozita materiálu [Pa.s], η je dynamická viskozita materiálu [Pa.s], ρ je hustota materiálu [kg.m⁻³].

2.2.4.1.3 Tekutost

Tekutost je schopnost látky téct. Neboli jak relativně snadno se mohou částice kapalných látek vůči sobě pohybovat. Tekutost je převrácenou hodnotou dynamické viskozity a je dána vztahem. [16,18-20]

$$\varphi = \frac{1}{\eta} \quad (5)$$

kde φ je tekutost [1.Pa⁻¹.s⁻¹], η je dynamická viskozita materiálu [Pa.s].

2.2.4.2 Povrchové napětí

Povrchové napětí se značí σ a jeho jednotkami jsou [N/m]. Je dáno vztahem

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad (6)$$

kde σ je povrchové napětí [Pa], F je povrchová síla [N], l je délka okraje povrchové blány [m].

Síla působí kolmo na povrch kapaliny. Jde o charakteristickou vlastnost tekutin, při které se povrch tekutin snaží dosáhnout stavu, kdy mají nejnižší vnitřní energii. Tento stav nastává při kulovitém tvaru. Lze si jej představit jako tenkou pružnou vrstvu, kterou je látka pokryta. Tloušťka této vrstvy je přibližně 10^{-5} mm a vlastnosti vrstvy jsou odlišné od vnitřku tekutiny. Povrchové napětí je výsledkem vzájemného působení sil molekul nebo atomů, ze kterých se povrchová vrstva skládá. Obecně platí, že čím vyšší je teplota tekutiny, tím je povrchové napětí nižší. [20,21]

2.2.4.3 Termodynamická teplota

Termodynamická teplota, nebo též absolutní teplota nebo zkráceně jen teplota se značí T a jednotkou v soustavě SI je Kelvin [K]. Je to fyzikální stavová veličina. Udává míru termodynamické rovnováhy systému. [19]

Vyšší teplota u polymerních roztoků má za následek zvýšení a zrychlení odpařování rozpouštědla, dále snížení viskozity a tím snížení odporu proti silám potřebným na dloužení vláken. To má za následek zmenšení průměru výsledných vláken. Ovšem s rostoucí teplotou mohou jednotlivé prvky polymerní směsi teplotně degradovat. [16]

2.2.4.4 Relativní vlhkost vzduchu

Relativní vlhkost vzduchu je též nazývána poměrnou vlhkostí. Vyjadřuje, jaký objem vody v plynném stavu je obsažen v daném množství objemu vzduchu. Jednotkou jsou procenta [%]. [22]

2.2.4.5 Elektrická vodivost

S nulovou či velmi nízkou hodnotou elektrické vodivosti proces zpravidla nepracuje. Elektrická vodivost nebo též konduktance se značí G a jednotkou je Siemens [S], což je $\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$. Její hodnota je dána podílem napětí na koncích vodiče a procházejícího proudu. Zapsáno symbolovými veličinami je potom vztah

$$G = \frac{U}{I} \quad (7)$$

kde G je elektrická vodivost [S], U je napětí na koncích vodiče [V], I je procházející proud [A].

Dobře vodivý materiál má vysokou hodnotu elektrické vodivosti. Převráceně tedy nízkou hodnotu elektrického odporu. Konduktance je také převrácená hodnota elektrického odporu. Tudíž

$$G = \frac{1}{R} \quad (8)$$

kde G je elektrická vodivost [S], R je elektrický odpor [Ω].

U roztoků je elektrická vodivost závislá na množství iontů, velikosti nábojů iontů, termodynamické teplotě roztoku či taveniny a pohyblivosti iontů v elektrickém poli. [23]

2.2.4.6 Měrná elektrická vodivost

Z důvodů možnosti správného porovnání vodivosti různých roztoků musíme využít měrnou elektrickou vodivost γ [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$]. Tato veličina je dána vztahem

$$\gamma = \frac{l \cdot G}{S} \quad (9)$$

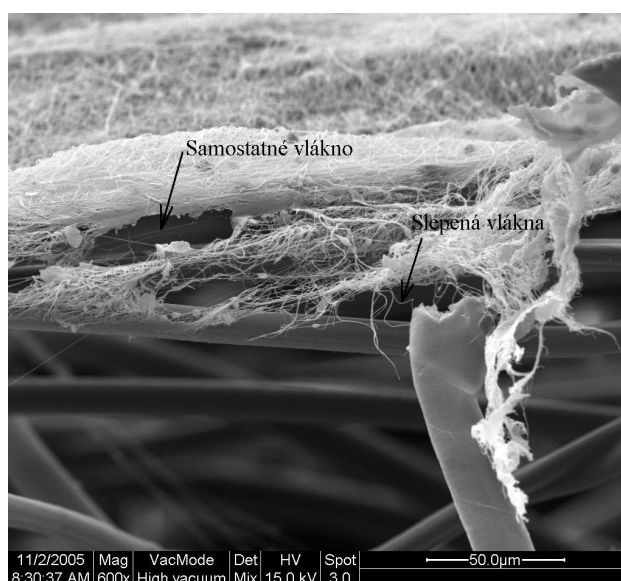
kde γ je měrná elektrická vodivost [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$], G je elektrická vodivost [S], S je plocha [m^2], l [m] je vzdálenost.

Polymery jsou obecně známy jako izolanty, proto je vodivost jejich roztoků či tavenin často upravována aditivami. Těmito aditivami jsou nejčastěji snadno disociující látky jako anorganické a silné organické kyseliny, soli a podobně. Vyšší vodivost má za následek snadnější prodloužení vláken elektrostatickou silou. Díky této síle jsou

vlákna dloužena do menších průměrů. Zvýšením elektrostatické síly vzniká i zvýšení síly kohezní, která naopak průměr vláken zvyšuje. [24,25]

2.2.4.7 Vzdálenost mezi elektrodami

Vzdálenost mezi elektrodami může ovlivnit morfologii vláken. Mezi elektrodami je polymer dloužen a odpařuje se z něj většina rozpouštědla. Příliš malou vzdáleností mezi elektrodami docílíme stavu, kdy se rozpouštědlo nestačí zcela odpařit a výsledná vlákna nejsou zcela nadloužena, lepí se do hustých svazků, viz obr. 2-16.



Obr. 2-16: Příklad vzorku se slepenými vlákny [1].

Velká vzdálenost mezi elektrodami má za následek delší čas pro dloužení vláken. Na druhé straně ovšem způsobuje snížení elektrické intenzity mezi elektrodami při zachování konstantního napětí. Změna vzdálenosti nemá jednoznačně vliv na výsledný průměr nanovláken. [8]

2.2.5 Nároky na podkladový materiál

Podkladový materiál je vždy volen dle aktuálního výsledného produktu, který chceme vyrobit. Základní vlastností všech podkladových materiálů je, že musí být hladké. Použitím hrubé plochy nelze vytvořit rovnoměrnou plochu nanovláknenné vrstvy. Další důležitou vlastností podkladového materiálu je jeho vodivost. V opačném

případě by se podkladový materiál nabil, došlo by k poklesu výkonu, kvality či celé funkce procesu. Další vlastnosti kladené na podkladový materiál (např. papír) jsou závislé čistě na procesu a především na polymeru, který chceme zpracovávat. [17]

2.2.6 Materiály vhodné ke zvlákňování

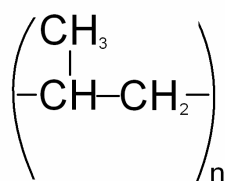
Jako surovina pro výrobu nanovláken se dá použít zhruba padesát (viz tab. 2-1) přírodních a syntetických polymerů. Lze zvlákňovat roztoky nebo taveniny polymerů. Polymerní směsi musí mít nízké povrchové napětí, aby se kohezní síly daly snadno překonat. Zapletení polymerních řetězců musí být co největší, aby bylo docíleno dloužení vláken. [17]

2.3 Polypropylen

Polypropylen je znám od roku 1951, kdy byl prvně připraven J. P. Hoganem a Robertem Banksem. Avšak průmyslově byl použit až po uvedení polyethylenu. To bylo v roce 1957 na základě práce v oblasti katalýzy polymerizačních reakcí Giullem Nattem. Do roku 1953 byl málo rozšířen, protože se vyráběl obtížnou polymerací za vysokého tlaku. Expandovaný polypropylen (PP-E) se začal vyrábět v 80. letech 20. století [26-28].

2.3.1 Výroba polypropylenu

Polypropylen (PP) je termoplastický, semikrystalický polymer. Vzniká strukturní polymerací propenu za pomoci katalyzátorů (tzv. stereoregulární polymerace). Na obr. 2-17 lze vidět základní stavební jednotka PP. Skládá se ze tří atomů uhlíku a šesti vodíkových atomů.

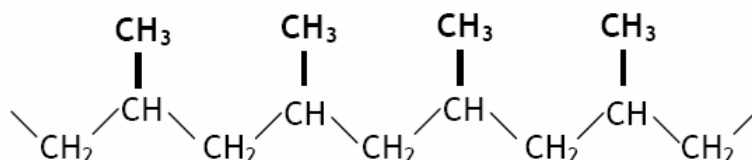


Obr. 2-17: Schéma chemického vzorce polypropylenu [27].

Tab. 2-1: Tabulka materiálů používaných ke zvlákňování firmou Elmarco [1].

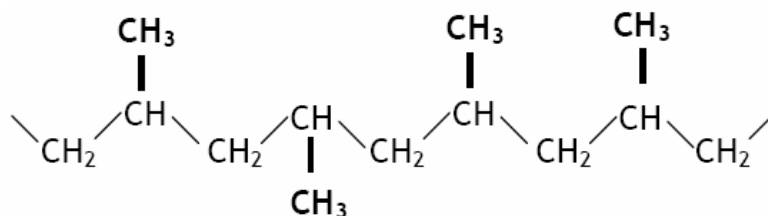
zkratka	celé jméno
Polyamidy	
PA6	polyamid 6, nylon 6
PA6/12	polyamid 6.12
PA9T	polynonametylen tereftalamid
Aromatické polyamidy	
APA	Poly(<i>meta</i> -aramid)
Fluoroplasty	
PVDF	polyvinylidenefluorid
PVDF-CTFE	poly(vinylidenefluorid-co-chlorotrifluoroetylen)
Polysulfidy	
PSU	polysulfon
PES	polyetersulfon
Polyurethany	
PUR	Polyuretan Larithane AL 286
	Polyuretan Tecophilic HP-60D-60
	Polyuretan Estane 58271
Přírodní polymery	
	gelatin, type A
	chitosan
	collagen (calf)
Biodegradabilní polyester	
PLA	(L,D)-polylakryd acid
PCL	polycaprolakton
Ostatní	
PVA	polyvinylalkohol
PAN	polyakrylonitril
PVP	polyvinylpyrrolidon
PS	polystyren
PAI	polyamidimid
PMMA	polymethylmetakrylát
PAA	polyacrylacid
PSMA	polystyren-co-maleic anhydrid
Taveniny	
PEA	polyesteramid
PP	polypropylen

Vyrábějí se tři druhy polypropylenu. Izotaktický polypropylen je na obr. 2-18. Čím více PP obsahuje izotaktické složky (90-95 %), tím lepší konečné vlastnosti má. Podíl ataktické složky je ideální kolem 1 %. Jedná se o vysoce krystalický, tuhý, houževnatý, chemicky odolný plast širokého použití. Hustota je okolo 905 až 920 kg.m^{-3} . Teplota tání krystalitů je 165 °C. Dosahuje nejvyšší meze kluzu oproti zbylým dvěma PP. Je nerozpustný v uhlovodících.



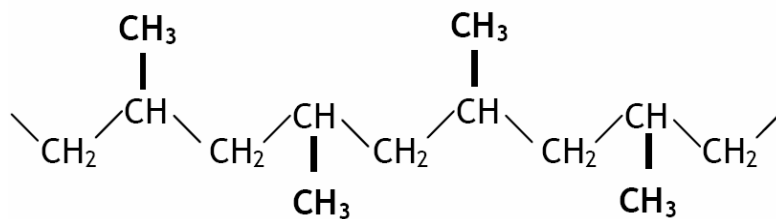
Obr. 2-18: Schéma izotaktického polypropylenu [29].

Ataktický polypropylen je na obr. 2-19. Jde o lepkavou parafinovitou hmotu, která vzniká též při výrobě polypropylenu. Je pružný, měkký s velmi nízkou mezí kluzu. Snadno jej lze rozpouštět. Využívá se jako laciná surovina zejména pro výrobu izolačních hmot. Má semikrystalickou nadmolekulární strukturu. Hustota ataktického PP je přibližně 850 až 900 kg.m^{-3} . Ataktický PP nemá krystalickou teplotu tání. [24-26,34]



Obr. 2-19: Schéma ataktického polypropylenu [29].

Syndiotaktický polypropylen se vyznačuje vysokou průzračností. Jeho houževnatost je oproti izotaktickému a ataktickému PP vyšší. Ovšem od těchto předností se také odvíjí cena, která je vysoká. Hustota syndiotaktického PP je okolo 890 až 910 kg.m^{-3} . V porovnání s ostatními druhy PP se vyznačuje střední mezí kluzu. Teplota tání krystalitů je okolo 135 °C. Jeho uspořádání můžeme vidět na obr. 2-20.



Obr. 2-20: Schéma syndiotaktického polypropylenu [29].

2.3.2 Vlastnosti polypropylenu

Polypropylen se vyznačuje vysokou pevností v tahu dosahující hodnoty až 38 MPa. Také modulem pružnosti v tahu až 1600 MPa předčí mnohé polymery. Jeho hustota je jedna z nejnižších mezi polymery, cca $910 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Tažnost je v rozmezí 120 až 700 %. Stupeň krystalinity dosahuje 70 %. Bod tání se pohybuje v rozmezí 160 – 170 °C. Z tohoto důvodu polypropylen snáší vyšší teploty. Teplota zesklenní je cca -10 °C a proto se polypropylen stává v nižších a především minusových teplotách křehkým. Smrštění je v rozmezí od 1 do 2,5 %. Nasákavost je okolo 0,01 %. Je výborným elektrickým izolantem. Za normálních teplot dobře odolává organickým rozpouštědlům. V celém svém užitném rozmezí teplot pak dobře odolává kyselinám a zásadám. Vystaven povětrnostním podmínkám dojde ke křehnutí výrobků z polypropylenu. To je zapříčiněno oxidací homopolymeru. Má vynikající a vysokou odolnost proti korozi. Vzhledově je polypropylen průhledný (průhlednější než polyethylen) s indexem lomu při teplotě 20 °C dosahujícím 1,49. Lze jej bez potíží zpracovávat všemi běžnými technologiemi jako je například vstřikování, vyfukování, vytlačování, tvarování, aj. Polypropylen hoří žlutým plamenem, jeho dým je bílý a zapáchá po svíčke. Je zdravotně nezávadný. Jeho povrch je lesklý, hladký, snadno omyvatelný, vzhledově velmi estetický. Často je plněn vyztužujícím plnivem, především skelnými vlákny. Ty zlepšují jeho mechanické vlastnosti. [26,27]

2.4 Technologie hnětení

Jednou ze základních přípravných technologií v plastikářském průmyslu je intenzivní míchání směsí neboli hnětení. Tento technologický proces je charakteristický tím, že je při něm hmota v roztaveném či změkklém stavu a stupeň homogenity závisí na intenzitě smykového namáhání v systému. Extensivní míchání

(stupeň homogenity závisí na stupni toku nebo na vytvoření nového povrchu) je v jisté míře obsaženo ve všech procesech hnětení.

Touto technologií se rozumí převedení makromolekulární látky působením tepla do plastického stavu a její zhutnění za současného smíchání. V tomto stavu látku lze ihned zpracovávat.

Hlavním sledovaným parametrem pro volbu vhodného hnětiče je skupenství hnětené směsi a objem který chceme hnětat. Ve vlastním procesu homogenizace je pak hlavním parametrem teplota směsi a čas, který se daná směs hněte. Z těchto hledisek plyne, že homogenizační jednotce je třeba věnovat nemalou pozornost.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části práce bylo provádět následující činnosti:

- výběr vhodného polymeru a aditiva pro zvlákňování;
- porovnat procentuální vliv obsahu aditiva ve směsi s polypropylenem na kvalitu zvlákňování;
- výběr a odzkoušení hnětacího zařízení pro přípravu směsi pro zvlákňování;
- hodnocení vlivu otáček hnětacího zařízení na homogenitu polymerních směsí a na kvalitu zvlákňování.

3.1 Použité materiály pro experimentální měření

Pro splnění úkolu experimentální části byly připraveny směsi polymerů z vybraných typů polypropylenů Licocene PP 6502GR, Licocene PP 6102 RG M1000 a aditiva v podobě organické soli tributylhexadecylfosfoniumbromidu. Směsi byly smíchány v hmotnostním poměru tak, jak je uvedeno v tab. 3-2. Připravené polymery byly nanášeny na podkladový materiál, kterým byl filtrační papír viz kap. 3.1.3. [30,37,38]

3.1.1 Polypropylen Licocene PP 6502 GR TP a Licocene PP 6102 GR M1000

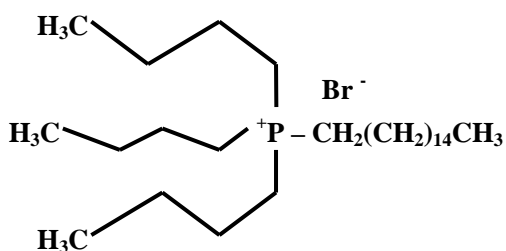
Polypropyleny Licocene PP 6502 GR TP a Licocene PP 6102 GR M1000 vyrábí firma Clariant. Byly hlavní složkou vytvořených polymerních vzorků. Poměr jejich míchání byl 3 (Licocene PP 6102 GR M100) : 1 (Licocene PP 6502 GR TP) hmotnostních procent. Výtah z materiálových listů, ve kterých jsou shrnuty nejdůležitější vlastnosti polypropylenů, je uveden v tab. 3-1. [37,38]

Tab. 3-1: Výpis z materiálových listů polypropylenů Licocene.

Název	Fyzický tvar	Přibližná viskozita při 170 °C [Pa.s]	Bod tání [°C]	Objemová motnost [kg.m ⁻³]	Krystalinita
Licocene PP 6502 TP	granule, jemná zrna	1500	146	900	vysoká
Licocene PP 6102	granule, jemná zrna	60	145	900	vysoká

3.1.2 Aditivum

Aditivum v podobě organické soli bylo zakoupeno od firmy Sigma-Aldrich. Jeho název je tributylhexadecylphosphoniumbromid a zkratka je TBHDPB. Chemický vzorec je uveden na obr. 3-1.



Obr. 3-1: Schéma chemického vzorce Tributylhexadecylphosphoniumbromidu.

Přítomnost aditiva ve směsi s polypropyleny zajišťuje elektrickou vodivost taveniny polymeru a umožňuje tak jeho zvlákňování. Aditivum je dodáváno ve formě bílých krystalů (viz. obr. 3-2) o malé velikosti s velkou náchylností k navlhání (vznik hrudek). Chemický vzorec této soli je $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)]_3\text{P}^+\text{Br}^-$. Bod tání je v rozmezí 56 až 58 °C a relativní molekulová hmotnost je 507,65. [30]



Obr. 3-2: Foto vzorku aditiva tributylhexadecylphosphoniumbromidu v porovnání s psací potřebou.

3.1.3 Podkladový materiál

Jako podkladový materiál byl použit filtrační papír technologického označení L4-6i15HP2 německého výrobce Neenah Gessner o plošné hmotnosti 112 g.m^{-2} . Tloušťka podkladového materiálu je $0,41 \text{ mm}$ a propustnost při tlaku 200 Pa je $280 \text{ l.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Pevnost při protržení je maximálně 180 kPa . Materiálový list podkladového materiálu je uveden v příloze č.1. [31]

3.2 Příprava směsi polymerních vzorků

Polymerní směsi byly připraveny smícháním výše uvedených polypropylenů (viz kap. 3.1.1.) a aditiva (viz kap. 3.1.2.). Hmotnostní procentuální poměr byl volen na základě požadavků firmy Elmarco s.r.o. pro následné zvlákňování na zařízení Nanospider. Hlavním požadavkem byla dobrá elektrická vodivost taveniny polymeru a vysoká tekutost taveniny polymeru potřebná pro následné zvlákňování. [36,37,38]

Hmotnostní poměry jednotlivých složek byly nejprve navázeny na laboratorních váhách RADWAG AS 100/c/2 (viz obr. 3-3) a dále byly poměrné složky polypropylenů (3:1) a aditiva smíchány, rozmělněny do práškového stavu na kuchyňském mixéru. Výsledkem byly tři různé směsi polymerních vzorků (viz tab. 3-2) a každý vzorek byl vyroben ve hmotnosti 200 g .



Obr. 3-3: Laboratorní váhy Radwag AS 100/c/2. [36]

Tab. 3-2: Popis směsi namíchaných pro experimentální část.

Číslo směsi	Aditiva [%]	PP6502 [g]	PP6102 [g]	TBHDPB [g]
1	1	148,5	49,5	2
2	2	147	49	4
3	3	145,5	48,5	6

3.3 Postup experimentu

Pro experimentální měření byla tavenina z polymerních směsí připravena dvěma způsoby. Prvním způsobem byla tavenina připravena z polymerní směsi bez užití hnětacího zařízení pouze ručním způsobem. Ve druhém případě pak byla tavenina připravena z polymerní směsi pomocí na hnětacího zařízení.

3.3.1 Příprava taveniny bez užití hnětacího zařízení

Z každého z 200g vzorku jehož popis výroby je v kapitole 3.2 bylo 30g odebráno a použito na tento experiment. Vzorky byly jeden po druhém nasypány do vaničky zařízení Nanospider NS Lab – M, kde byly rozpuštěny na taveninu. Tavenina byla následně míchána laboratorní lžičkou pro co nejvyšší zhomogenizování polymeru.

Tento experiment byl proveden pouze z důvodu odzkoušení, bylo zjištěno, jsou-li vyrobené vzorky polymerní směsi (tab. 3-2) vhodné pro elektrostatické zvlákňování, zda proces funguje a případně jak vysoká je kvalita nanovlákněné vrstvy vyrobená z těchto vzorků.

3.3.2 Příprava taveniny s užitím hnětacího zařízení

Předchozí experiment „otevřel dveře“ následnému pokračování v podobě hnětení vzorků polymerních směsí na hnětacím zařízení a následné opakování procesu zvlákňování za shodných podmínek jako v předešlé části 3.3.1 .

Pro přípravu taveniny bylo požadováno zařízení, které zajistí kvalitní zhomogenizování směsí polypropylenů (případně polypropylenových vosků (pro jeho další využití) o viskozitách v rozmezí 0,2 až 2 Pa s nízkomolekulárními aditivy. Zařízení musí být schopno připravit až 1 kg směsi v časovém intervalu 20 – 40 minut při maximální teplotě ohřevu komory 400 °C.

Pro dostatečně kvalitní přípravu směsí byla zvolena technologie hnětení (intenzivního míchání), neboť hnětiče jsou konstruovány jako kontinuální, výtlačné zařízení. Důvodem byla hlavně příprava polymerů ze sypkého stavu. Dle těchto požadavků byl z konstrukčního hlediska zvolen jako nejvhodnější zařízení svislý dvoušnekový hnětič s možností kontinuálního dávkování firmy DSM Micro – 15. Veškeré požadavky, které byli kladené na zařízení, stroj splňoval.

Stroj DSM typového označení Micro – 15 je dvoušnekové hnětací zařízení s maximálním objemem dávky 15 ml. S použitím podávacího zařízení lze využít kontinuálního procesu míchání. U stroje lze variabilně měnit dávkovací objem mezi 3, 7 a zmíněnými 15 mililitry.



Obr. 3-4: Foto komory a šneků stroje Micro – 15 [32].

Dělitelný plášť komory, který je vidět na obr. 3-4 je vyroben z materiálu o tvrdosti 2000 Vickers. Jeho chemická stálost je výrobcem garantována a zaručena v rozmezí celé stupnice pH a teplot od 0 do 450 °C. Temperační kapalina prochází řadou kanálů, uložených ve dvou vertikálách v plášti komory. V těle jednotky jsou také ve dvou vertikálách zabudovány tři páry čidel pro měření aktuální teploty. Sedmé čidlo pro měření teploty taveniny je v místě, kde tavenina ústí ze stroje. Kónické šneky hnětiče spolu navzájem zabírají a hnětou polymer. Délka šneků je 170 mm. Volitelným příslušenstvím jsou šneky s drážkami pro podporu konkrétního toku dané hnětené polymerní směsi. Tvrdost materiálu šneku dosahuje díky úpravě nitridem wolframu hodnot 1000 Vickers. Chemická stálost je ve shodě s pláštěm a je tedy garantována v celé stupnici pH do teploty 450 °C. Otáčky šneků mohou být plynule nastavovány v rozmezí od 1 do 250 ot.min⁻¹ (rpm).

Maximální operační teplota stroje je 400 °C. Čas ohřevu z 80 °C na 240 °C je pod 10 minut. Čas chlazení z 240 °C na 80 °C je pro chlazení vzduchem 35 minut, pro chlazení vodou pod 10 minut. Maximální axiální síla pro standardní hnětení je 8000 N, volitelně až do 9500 N. Maximální kroutící moment včetně stroje je 10 N/m na otáčku. Hmotnost stroje je 150 kg. [32,33]

Připravené směsi (viz tab. 3-2) vzorků v sypkém stavu, navážené ve stejném hmotnostním poměru jako pro předchozí experiment byly odvezeny do holandské firmy DSM. Byly uhněteny na hnětacím zařízení Micro – 15 při otáčkách šneků 100 a 250 ot.min⁻¹. Na každé z měření bylo použito 100 g z výše popsanych směsí vzorků. Měření probíhala dle tabulky č. 3-3.

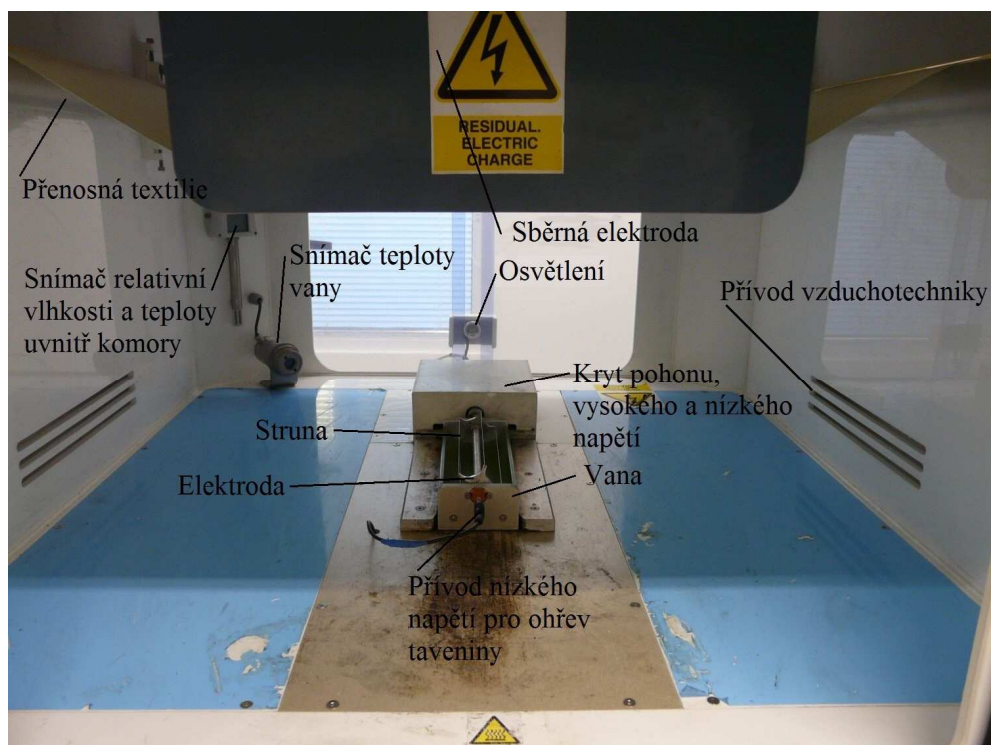
Tab. 3-3: Pořadí měření na stroji DSM Micro - 15.

Číslo měření	Aditiva [%]	Otáčky [ot.min ⁻¹]	Síla [N]	Teploty (3zóny) [°C]	Teplota taveniny [°C]	Číslo obr.
1.	1	100	-	-	-	26
2.	1	250	18-20	170/ 180 / 180	166	-
3.	3	100	15	170/ 180 / 180	168	29
4.	3	250	25	166/ 180 / 179	159	27
5.	2	250	30-60	170/ 180 / 180	165	28
6.	2	100	-	170/ 180 / 180	-	-

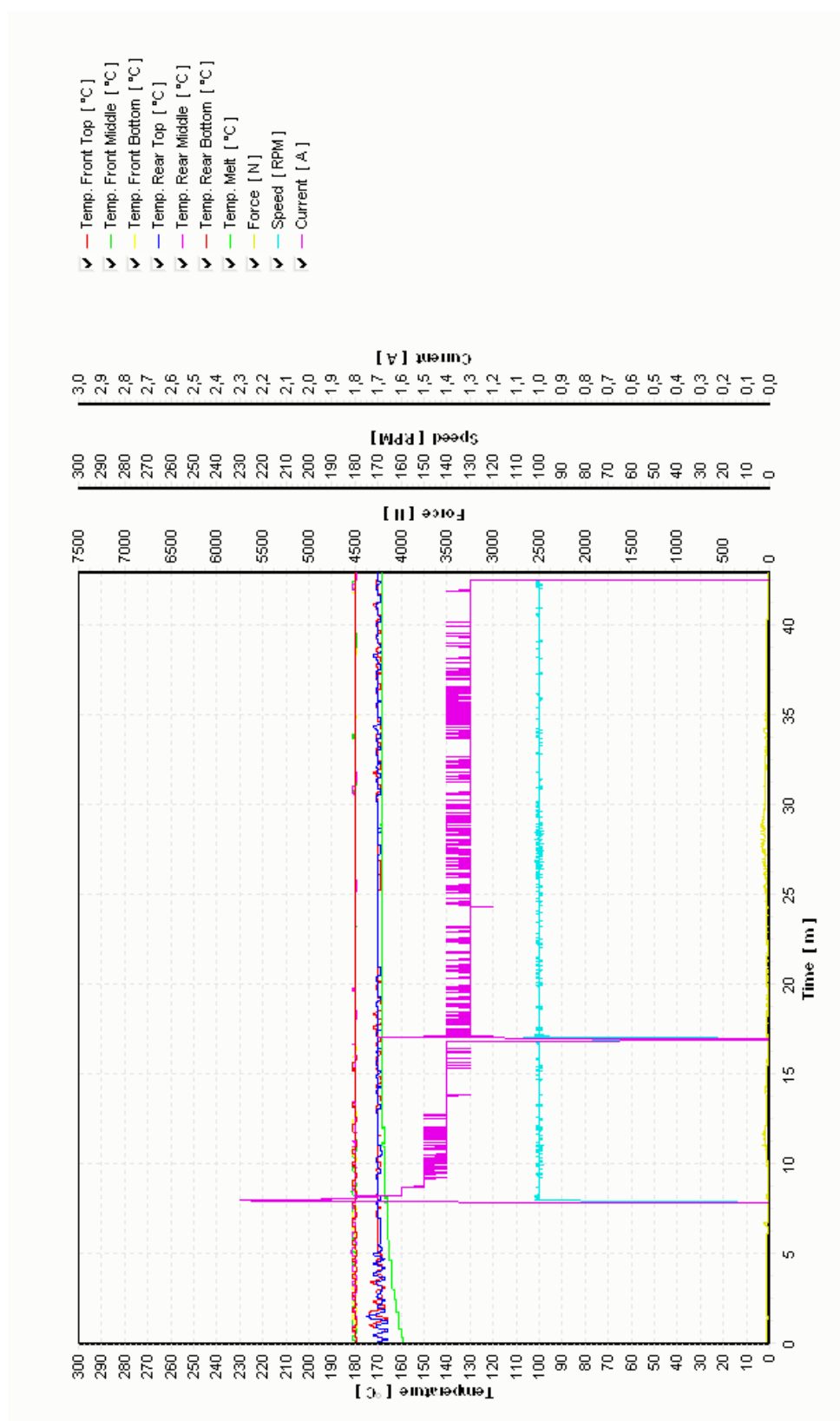
Bylo vytvořeno šest polymerních vzorků v tuhém stavu ve formě obdélníkové destičky (tvar a velikost čokolády), po dvou od každé polymerní směsi, dle nastavených otáček hnětacího zařízení. Parametry veličin z průběhu procesu hnětení jsou zaneseny do obrázků 3-6 až 3-9.

3.4 Technologie a proces zvlákňování

Připravené vzorky polymerních směsí (viz tab. 3-3) byly zvlákňovány na zařízení Nanospider NS Lab – M (viz obr. 3-5), které je jako jediné z nabídky firmy Elmarco s.r.o. bylo konstruováno pro elektrostatické zvlákňování z taveniny.

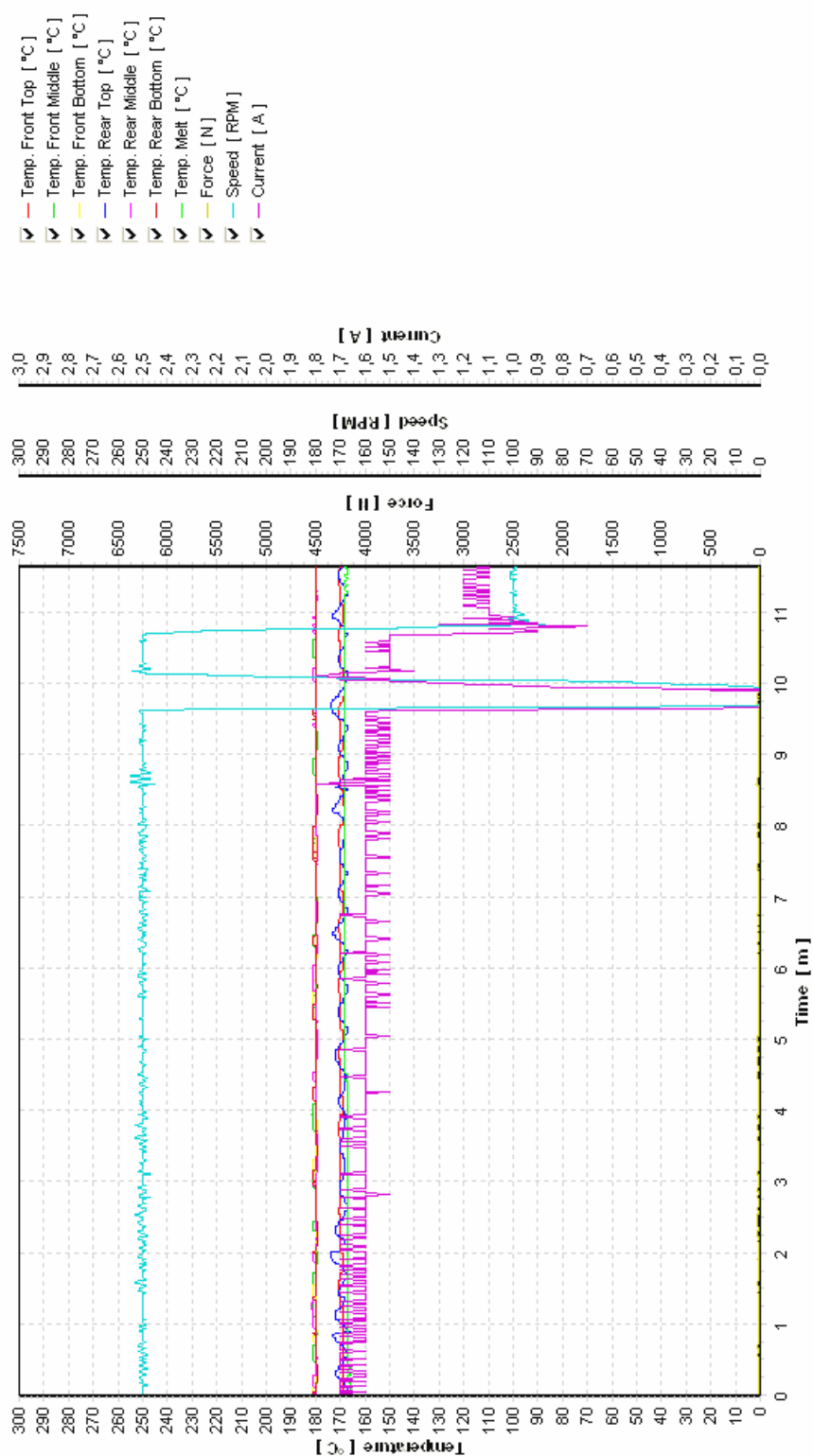


Obr. 3-5: komora zařízení Nanospider LAB-M společnosti Elmarco [1].



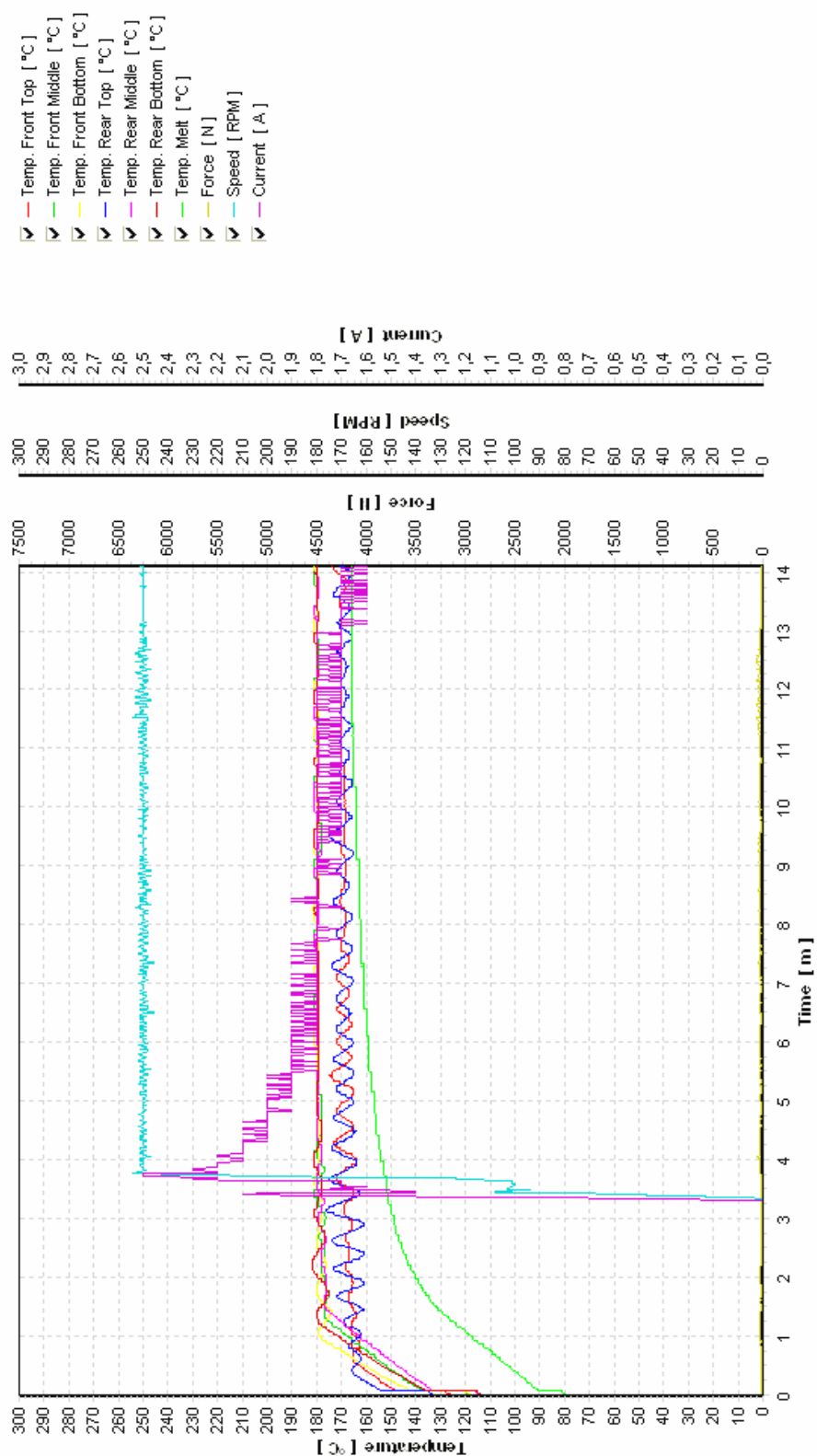
Obr. 3-6: Graf hodnot z průběhu procesu zhomogenizování polymerní směsi s

1 % aditiva při otáčkách šneku 100 ot./min .

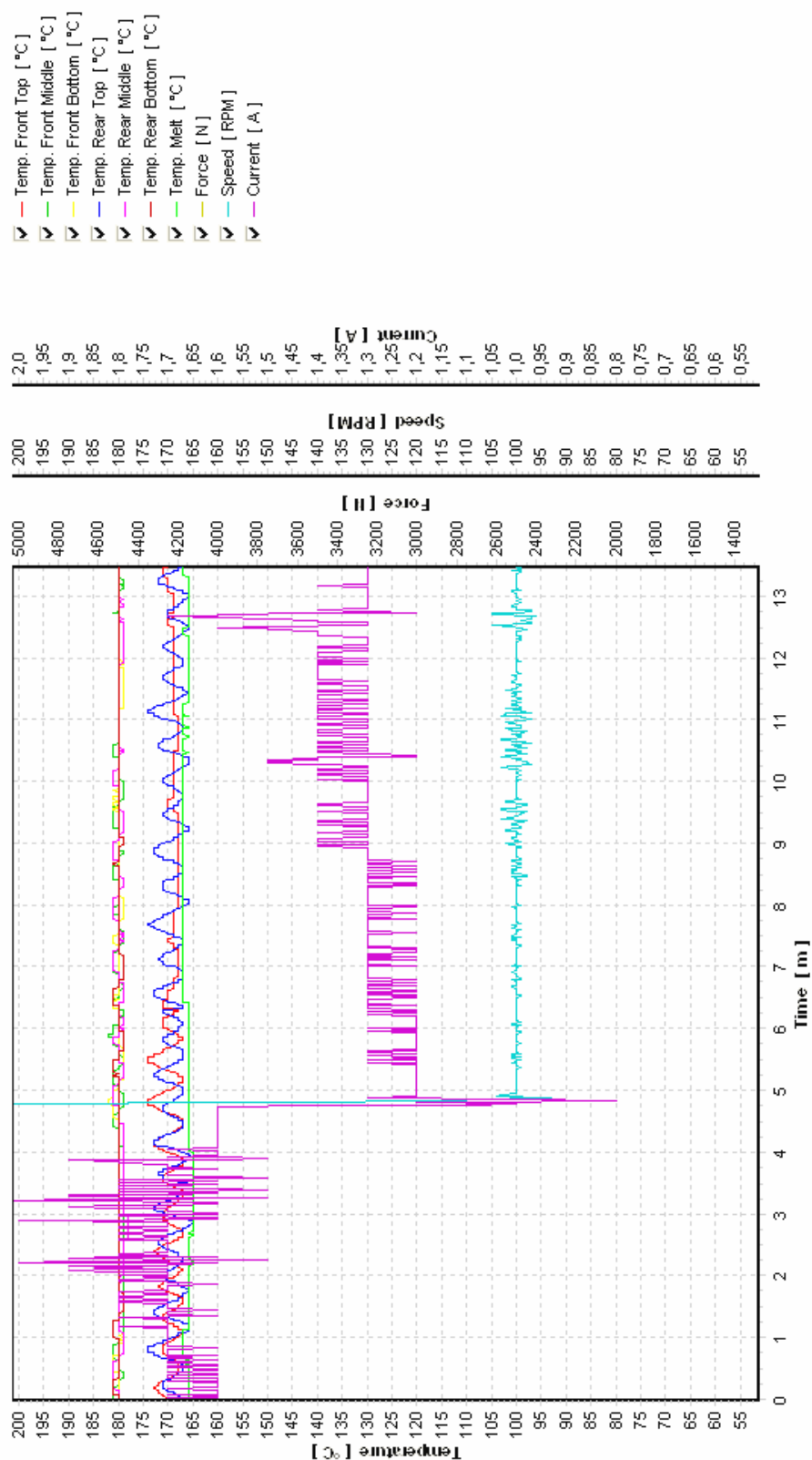


Obr. 3-7: Graf hodnot z průběhu procesu zhomogenizování polymerní směsi s

3 % aditiva při otáčkách šneku 250 ot./min.

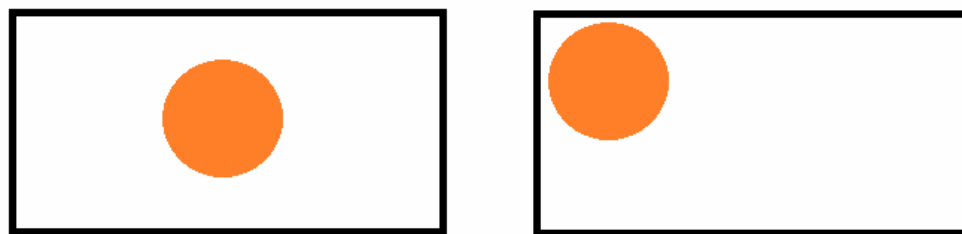


Obr. 3-8: Graf hodnot z průběhu procesu zhomogenizování polymerní směsi s 2 % aditiva při otáčkách šneku 250 ot./min.



Obr. 3-9: Graf hodnot z průběhu procesu zhomogenizování polymerní směsi s 3 % aditiva při otáčkách šneku 100 ot./min.

Vzorek polymerní směsi v sypké formě, případně obdélníkové destičky tvaru čokolády (viz kap. 4.3.2.), odebraný z kraje nebo středu (viz. Obr. 4-10) polymerního vzorku byl vložen do vaničky zařízení, která je vyhřívána topnými tělesy. Po roztavení polymerní směsi následovalo zapnutí rotace zvlákňovací elektrody. Na strunu byla díky rotaci elektrody stále nanášena tavenina polymerní směsi, na které ve vrchní úvrti vznikaly Taylorovy kužely. Tavenina polymerní směsi byla dloužena v nanovlákná a přitahována směrem ke sběrné elektrodě. V určité vzdálenosti (5-50 mm, nesmí se dotýkat) od sběrné elektrody se nacházel podkladový materiál (např. filtrační papír), který byl konstantně odvíjen. Nanovlákná byla na podkladový materiál nanášena v náhodném uspořádání (vznik netkané textilie). Teplota vaničky byla kontrolována bezdotykovým dálkovým snímačem teploty. [14,15,34]



Obr. 3-10: Znáznornění odebrání vzorku z destiček polymerních směsí (vlevo: odběr ze středu vzorku, vpravo: z kraje vzorku).

Zvlákňování směsí bylo prováděno za podmínek popsanych níže. Ty byly shodné pro všechna měření za účelem objektivního porovnání naměřených hodnot. Veličiny byly nastaveny dle předchozích zkušeností se zvlákňováním tohoto typu polymeru:

- teplota vzduchu v komoře 22 ± 1 °C;
- relativní vlhkost v komoře 19 %;
- proud protékající strunami 2,3 A;
- hodnota vysokého napětí 120 kV;
- teplota taveniny před procesem zvlákňování 175 °C;
- čas zvlákňování 120 s;
- vzdálenost zvlákňovací elektrod od podkladového materiálu 25 cm;
- rychlost posuvu pokladového materiálu $0,5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$;
- rychlost otáček strunové elektrody $10 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$;

Teplota taveniny polymerní směsi před procesem zvlákňování a proud protékající strunami byl volen tak, aby byl materiál v roztaveném stavu a aby nedegradoval. Hodnota vysokého napětí a vzdálenost zvlákňovacích elektrod od pokladového materiálu (filtrační papír) byla volena tak, aby byl výkon procesu dostatečný, ale aby zároveň nedocházelo ke vzniku výbojů. Rychlost otáček pokladového materiálu byla volena s ohledem na přiměřenou tloušťku vytvořené nanovláknenné vrstvy.

Každý ze vzorků, určených pro zvlákňování měl hmotnost cca 170 g. Z těchto 170 g bylo odebráno 30 g pro ozkoušení zvlákňování směsi z hnětacího zařízení. Čas pro roztavení, ohřátí a zvlákňování polymeru byl co nejkratší s ohledem na možnou degradaci aditiva ve směsi. Zvlákňování probíhalo v pořadí, které je znázorněno v tabulce číslo 3-4.

Tab. 3-4: Pořadí měření při elektrostatickém zvlákňování.

Číslo měření	Aditivum [%]	Otáčky [ot.min ⁻¹]	Místo odběru vzorku
1.	3%	250	střed
2.	3%	250	kraj
3.	3%	100	střed
4.	2%	250	střed
5.	2%	100	střed
6.	1%	100	střed
7.	1%	250	střed

3.5 Naměřené hodnoty

Vzorky byly vyhodnocovány na více přístrojích. Byla zkoumána struktura vzorků, průměry vláken a tlakový spád.

3.5.1 Naměřené hodnoty pro směsi připravené bez použití hnětacího zařízení

Naměřené hodnoty vykazaly nedostatky jak při vlastním procesu zvlákňování (nekontinuální proces), tak i výsledná vrstva nanovláken nebyla vůbec kvalitní z důvodu nedostatečné homogenizace polymerní taveniny a organické soli. Z tohoto důvodu nebyly naměřeny žádné vzorky nanovláknenné struktury.

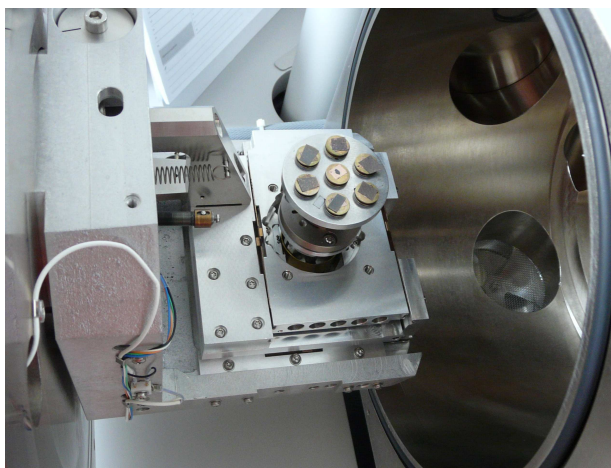
3.5.2 Naměřené hodnoty pro směsi připravené s použitím hnětacího zařízení

Naměřené hodnoty ze vzorků připravených a získaných z hnětacího zařízení byly dále připraveny následujícím způsobem:

- 1) Vzorky nanovláken na podkladovém materiálu byly nalepeny na terčík.
- 2) Získaná nanovláknenná struktura byla naprášena zlatem na přístroji SC7620 Mini (viz obr. 3-11). Vodivý povlak ze zlata byl o konstantní tloušťce vrstvy 10 nm. Proud byl 18 mA, čas procesu 90 vteřin.
- 3) Vzorky byly dále vloženy do elektronového mikroskopu Fei Quanta 200 (viz. obr. 3-12), kde byly pomocí PC s řídicím softwarem vytvořeny snímky struktury.



Obr. 3-11: Proudové naprašovací zařízení SC7620 Mini [25].



Obr. 3-12: Foto komory se vzorky z elektronového mikroskopu Fei Quanta 200 [1]

3.6 Vyhodnocení výsledků

3.6.1 Vyhodnocení průměrů vláken

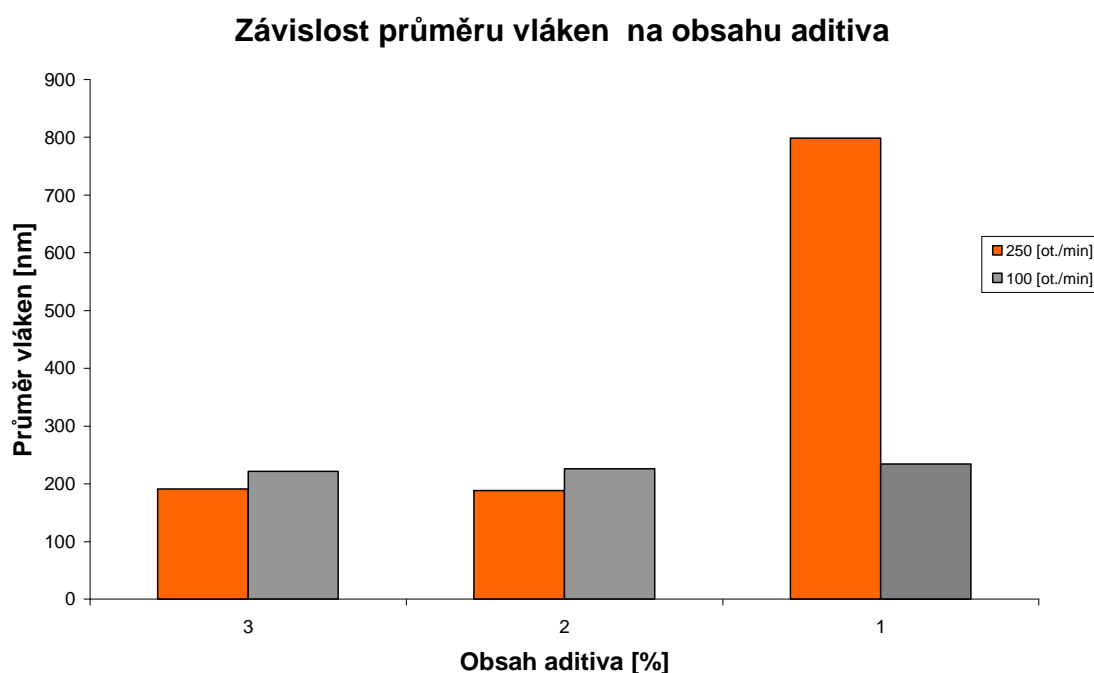
Průměry nanovláken byly vyhodnoceny na elektronovém mikroskopu Fei Quanta 200 a jeho řídicího softwaru. Byla sledována závislost průměru vláken na obsahu aditiva (viz tab. 3-6 a obr. 3-13). Z každého snímku bylo náhodně vybráno a změřeno 20ks vláken. Začátek vzorku byl na začátku přidané nanovlákněné vrstvy na přenosné textilií. Konec vzorku naopak na konci přidané nanovlákněné vrstvy na přenosné textilií.

Tab. 3-5: Tabulka s průměrnými hodnotami průměrů nanovláken v jednotlivých vzorcích.

Číslo vzorku	Místo odběru vzorku	Průměrná hodnota průměru vláken [nm]	Směrodatná odchylka +/- [nm]	průměrná hodnota z celého vzorku [nm]
1	začátek	181	154	191
1	konec	201	84	
2	začátek	202	182	207
2	konec	211	90	
3	začátek	280	134	222
3	konec	164	94	
4	začátek	225	134	188
4	konec	151	70	
5	začátek	227	133	226
5	konec	224	127	
6	začátek	208	148	234
6	konec	261	209	
7	začátek	546	288	526
7	konec	506	396	

Obr. 3-13 ukazuje závislost průměru nanovláken na obsahu aditiva při zvlákňování. Je patrné, že směs s 1 % aditiva zhomogenizovaná při 250 ot./min má vlákna o mnohem větším průměru, než je průměr vláken pro ostatní vzorky. Nárůst byl o 280 %. Průměry nanovláken ze směsí zhomogenizované při 250 ot./min se pohybovaly v rozmezí od 188 nm (směs s 2 % aditiva) do 526 nm (směs s 1 % aditiva).

Oproti tomu směsi zhomogenizované při 100 ot./min pak mají průměr 221,75 (směs s 3 % aditiva) do 234,2 nm (směs s 1 % aditiva).



Obr. 3-13: Graf závislosti průměru vláken na obsahu aditiva.

Z obrázku 3-13 a tabulky 3-6 je také patrné, že nejnižší průměrnou hodnotu průměru vláken vykazovala směs s 2 % aditiva homogenizovaná při 250 ot./min. Její hodnota byla 188 nm. Závěr: Je patrné, že směs s 1 % aditiva míchaná při 250 ot/min je pro zvlákňování nekvalitní protože průměr vláken je příliš vysoký a tedy nevhodný pro konečné produkty. Dále je patrné, že průměry nanovláken pro směsi 2 % a 3 % aditiva jsou si téměř shodné. Vypočtená směrodatná odchylka při měření průměrů vláken byla velmi vysoká, pohybovala se až na hranici 80%.

3.6.2 Vyhodnocení tlakového spádu

Vyhodnocení tlakového spádu probíhalo na zařízení pro měření tlakového spádu od firmy TexTest instruments model FX 3300 (viz obr. 3-14). Měření bylo prováděno při průtoku vzduchu $5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ a ploše vzorku 20 cm^2 . Samotný podkladový materiál má velmi homogenní strukturu, tudíž vykazoval ve všech místech své plochy stejnou hodnotu 62 Pa tlakového spádu. Jeho hodnotu bylo nutno odečíst od hodnot

naměřených přístrojem. Měření bylo provedeno na čtyřech až pěti místech, dle délky vzorku. Tlakový spád nanovláknenných vrstev je shrnut v tabulce č. 3-6.

Tab. 3-6: Tabulka měření tlakového spádu po odečtení podkladového materiálu včetně průměru a směrodatné odchylky.

Č. měření	Tlakový spád v místě č.1 [Pa]	Tlakový spád v místě č.2 [Pa]	Tlakový spád v místě č.3 [Pa]	Tlakový spád v místě č.4 [Pa]	Tlakový spád v místě č.5 [Pa]	Průměrná hodnota tlakového spádu [Pa]	Směrodatná odchylka [Pa]
1	133	123	134	140	-	132,5	7,0
2	141	131	130	124	145	134,2	8,6
3	109	128	124	125	131	123,4	8,5
4	93	104	105	93	-	98,8	6,7
5	92	96	104	100	99	98,2	4,5
6	69	70	75	78	-	73	4,2
7	36	34	38	36	-	36	1,6

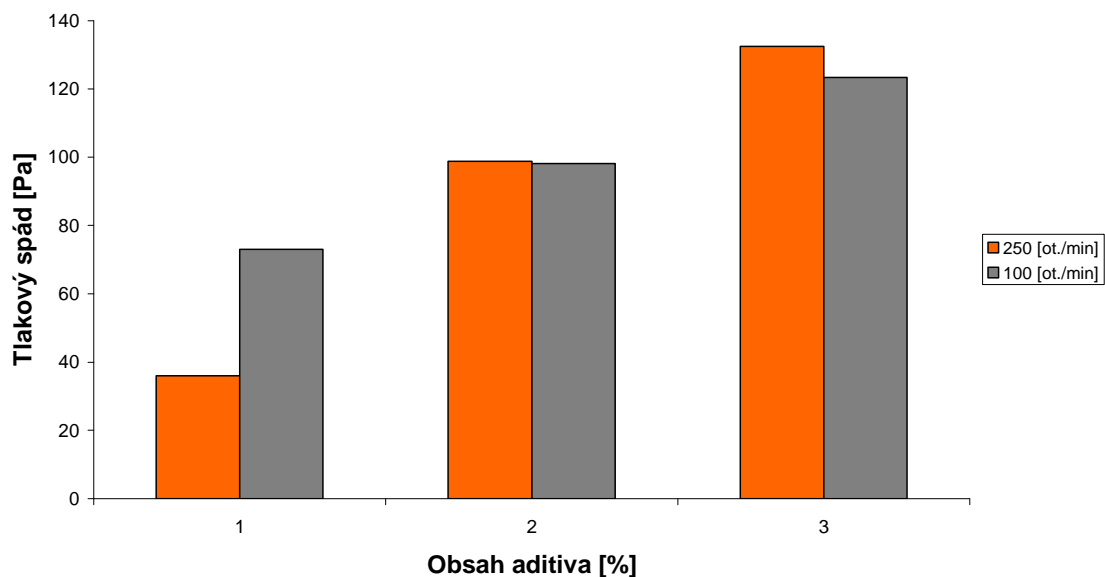


Obr. 3-14: Zařízení na měření tlakového spádu TexTest instruments FX3300 [35].

Z obrázku 3-15 je patrné, že tlakový spád vzrůstá se vzrůstajícím obsahem aditiva ve směsi. Pro směsi s 2 a 3 % obsahem aditiva byly zaznamenány jen malé rozdíly v tlakovém spádu mezi vzorky namíchanými při 100 a 250 ot./min.

Minimální hodnota tlakového spádu byla zaznamenána u směsi s 1 % aditiva a zhomogenizovaná při 250 ot./min. Její hodnota byla 36 Pa. Naopak nejvyšší hodnota odpovídala směsi zhomogenizované při 250 ot./min a 3 % aditiva. Hodnota pak dosáhla 134,2 Pa.

Závislost tlakového spádu na obsahu aditiva



Obr. 3-15: Graf závislosti tlakového spádu na obsahu aditiva.

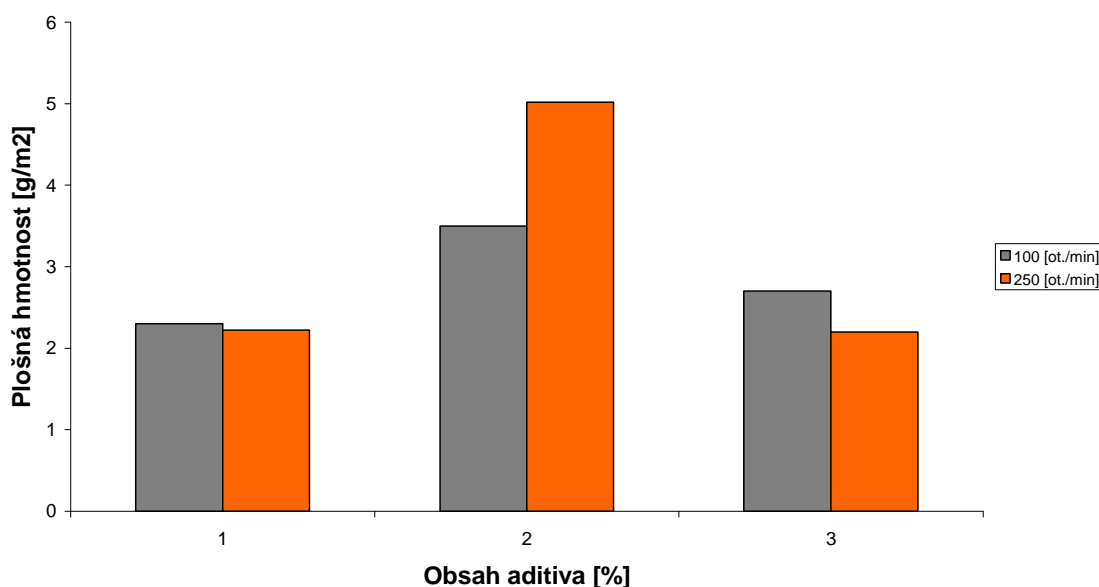
3.6.3 Vyhodnocení plošné hmotnosti

Plošná hmotnost byla zjišťována tak, že z vytvořených vzorků o stejné ploše 100 cm^2 byla oddělena nanovláknenná vrstva, která byla následně zvážena. Celková plošná hmotnost byla přepočítána na jednotky $[\text{g/m}^2]$. Získané hodnoty jsou zapsány v tabulce 3-7 a následně shrnuty v grafu 3-16.

Tab. 3-7: Plošná hmotnost navážených vzorků.

Číslo vzorku	Gramáž $[\text{g/m}^2]$	Směrodatná odchylka $[\text{g/m}^2]$
1	2,2	0,2
2	4,35	0,35
3	2,7	0,1
4	5,02	0,25
5	3,5	0,1
6	2,3	0,15
7	2,22	0,2

Závislost plošné hmotnosti na obsahu aditiva



Obr. 3-16: Graf závislosti plošné hmotnosti na obsahu aditiva.

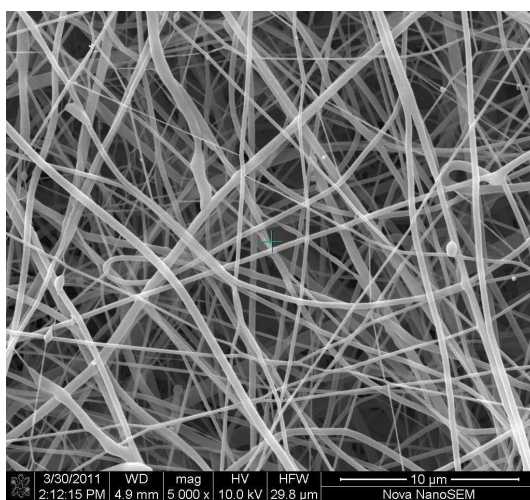
Směs obsahující 1 a 3 % aditiva má nízké hodnoty plošné hmotnosti pro obě hodnoty otáček hnětací jednotky oproti směsi s 2 % aditiva. Vzorek č.2 z tab. č.5 není v obr.3-16 zaznamenán z důvodu, že se jednalo o již znázorněný vzorek (vzorek č.1 z tab.3-7), pouze místo odběru bylo jiné (kraj).

Hodnoty plošné hmotnosti se pohybovali v rozmezí od 2,2 g/m² do 2,7 g/m². Nejvyšší hodnota byla naměřena pro směs s obsahem 2 % aditiva zhomogenizovaná při 250 ot./min. Její hodnota byla 5,02 g/m². Naopak nejnižší hodnota 2,2 g/m² byla naměřena pro 1 % aditiva ve směsi homogenizované při 250 ot./min.

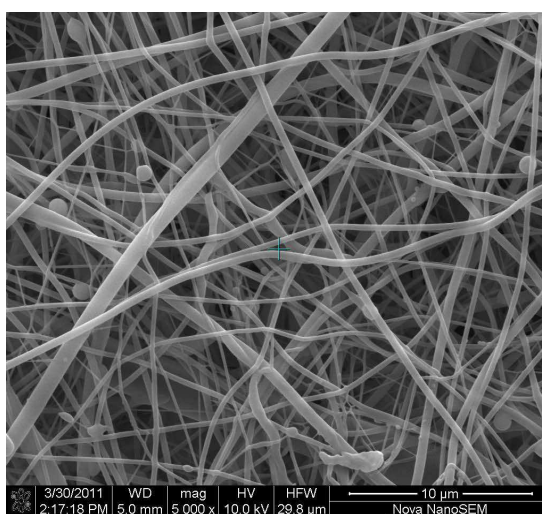
3.7 Vyhodnocení struktury vzorků

Na základě předpokladu, že při zahájení procesu byly vyhodnocovány pouze vzorky z konce měřeného vzorku, kde již byl proces zcela ustálen. Směrodatná odchylka je oproti elektrostatickému zvlákňování roztoku polymeru mnohonásobně vyšší. To je zapříčiněno zvlákňováním z taveniny, která vykazuje vždy velmi vysoké hodnoty směrodatných odchylek, a to řádech desítek procent.

Na obr. 3-17 je zobrazena struktura z polymerní směsi obsahující 3 % aditiva při zhomogenizování při 250 ot./min. Průměrná naměřená hodnota průměru vláken je 201,2 nm se směrodatnou odchylkou 83,5 nm. Na snímku jsou patrné drobné koráلكové defekty, ovšem jejich množství je minimální. Směrodatná odchylka udávající rozptýl průměrů vláken je nejnižší z naměřených. Na obr. 3-18 je zobrazena také struktura z polymerní směsi obsahující 3 % aditiva, zhomogenizovaná při 250 ot./min ovšem odběr vzorku byl brán z kraje obdélníkové destičky (tvar čokolády). Průměrná naměřená hodnota průměru vláken je 211 nm se směrodatnou odchylkou 90 nm. Na snímku jsou patrné občasné koráلكové defekty.

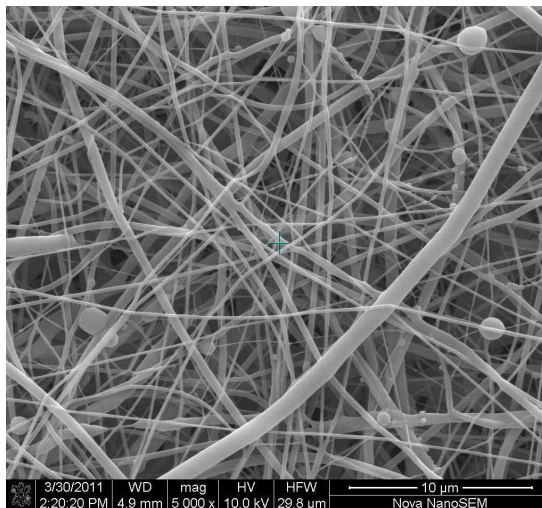


Obr. 3-17: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 5000x na konci vzorku číslo 1.



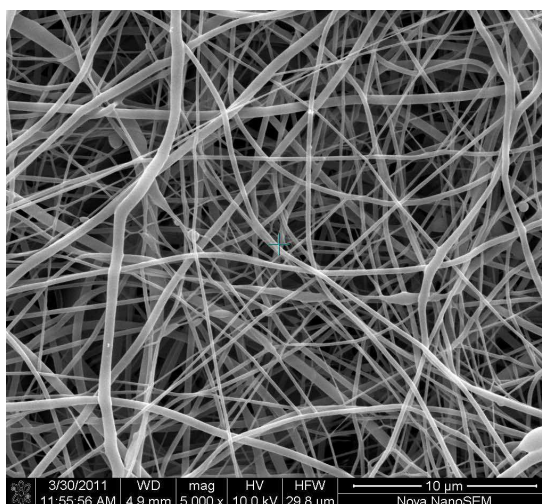
Obr. 3-18: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 5000x na konci vzorku číslo 2.

Na obr. 3-19 je zobrazena struktura z polymerní směsi hnětené při 250 ot./min s 3 % aditiva. Průměrná naměřená hodnota průměru vláken je 163,7 nm se směrodatnou odchylkou 94 nm. Na snímku jsou patrné koráلكové defekty.



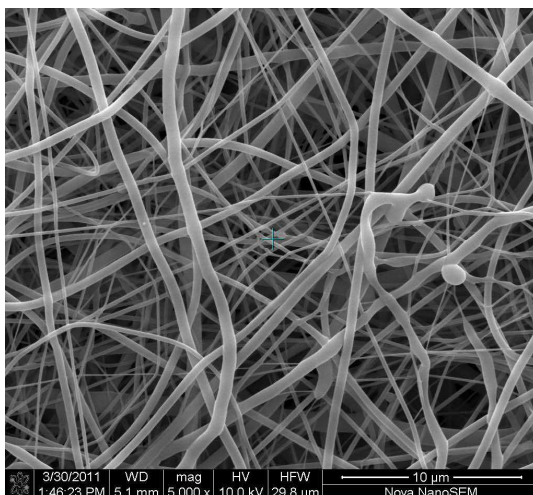
Obr. 3-19: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 5000x na konci vzorku číslo 3.

Na obr. 3-20 je zobrazena struktura z polymerní směsi obsahující 2 % aditiva a homogenizování při 250 ot./min. Průměrná naměřená hodnota průměru vláken je 151,4 nm se směrodatnou odchylkou 69,5 nm. Na snímku je patrné minimální množství koráلكových defektů.



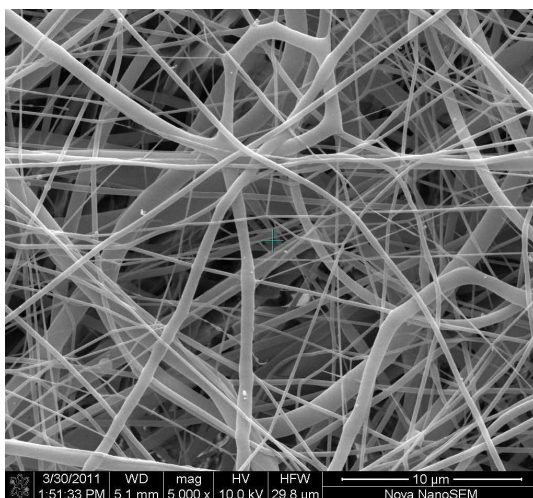
Obr. 3-20: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 5000x na konci vzorku číslo 4.

Na obr. 3-21 je nanovláknenná struktura z polymerní směsi obsahující 2 % aditiva, která byla zhomogenizovaná při 100 ot./min. Průměrná naměřená hodnota průměru vláken je 223,9 nm se směrodatnou odchylkou 127 nm. Na snímku jsou patrné občasné koráلكové defekty. Množství mikrobových vláken bylo malé.



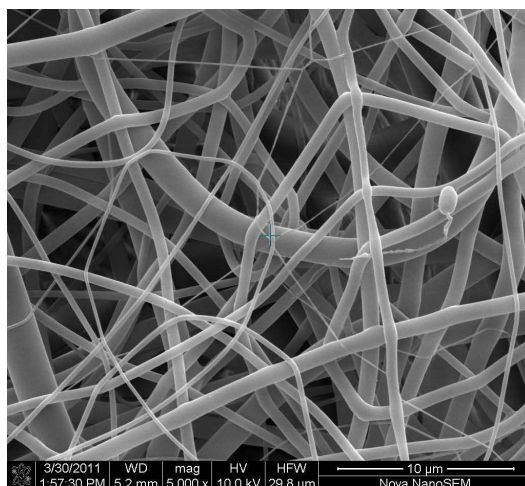
Obr. 3-21: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 5000x na konci vzorku číslo 5.

Na obr. 3-22 je zobrazena nanovláknenná struktura z polymerní směsi která byla zhomogenizovaná při 100 ot./min a obsahovala 1 % aditiva. Průměrná naměřená hodnota průměru vláken je 260,8 nm se směrodatnou odchylkou 208 nm. Na snímku jsou patrné občasné koráلكové defekty. Vzorek obsahuje velké množství mikrobových vláken.



Obr. 3-22: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 5000x na konci vzorku číslo 6.

Na obr. 3-23 je zobrazena struktura z polymerní směsi obsahující 1 % aditiva při otáčkách šneku homogenizační jednotky 250 ot./min. Průměrná naměřená hodnota průměru vláken je 506 nm se směrodatnou odchylkou 396 nm. Na snímku jsou patrné občasné korálkové defekty. Tento vzorek byl s největším množstvím mikrovláken. Měl i nejvyšší směrodatnou odchylku.



Obr. 3-23: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 5000x na konci vzorku číslo 7.

4 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá nalezením vhodného hmotnostního obsahu polymerní směsi, kterou by bylo možné zvláknovat na technologickém zařízení Nanospider NS-Lab M. Dále vyhledáním vhodného zařízení pro hnětení dané směsi.

Diplomová práce se skládá z teoretické a experimentální části. V teoretické části diplomové práce je popsáno co je to nanovlákno a jeho hlavní vlastnosti. Další kapitoly obsahují popis technologie elektrostatického zvláknování s detailním zaměřením na elektrostatické zvláknování z válcové elektrody (Nanospider). Dále pak popis a veškeré poznatky o materiálu polypropylen, který je pro tuto práci stěžejním materiálem. Poslední kapitolou je popis zařízení a technologií, na kterých bylo možné daný experiment provést.

O vlivu obsahu aditiv ve směsi polypropylenů na kvalitu zvláknění pojednává experimentální část této práce. Experimentální část byla zprvu měřena v Holandské firmě DSM, posléze se veškerá zbylá měření přesunula do firmy ELMARCO s.r.o., kde se také zprvu nejprve připravovala směs polypropylenů a aditiv pro celou experimentální část. Cílem spolupráce s firmou DSM bylo zhomogenizování námi připravené směsi na homogenizačním stroji Micro-15. Ve firmě ELMARCO s.r.o. byly vzorky zvláknovány na stroji Nanospider NS Lab – M a posléze vyhodnoceny pomocí elektronového mikroskopu a měření tlakového spádu. Zkoumaný obsah aditiv byl 1 %, 2 % a 3 % organické soli s polypropyleny Licocene PP6502 GR TP a PP 6102 GR M1000 německé firmy Clariant. Poměr byl tři ku jedné.

Experimentem byl potvrzen předpoklad, že směs s 1 % aditiva je pro zvláknování málo kvalitní. Z naměřených hodnot vyplývá, že směs s 1 % aditiva produkuje nanovlákna o velkém průměru a nízkém výkonu procesu. Tento fakt je zřejmý z nízkého přídavku tlakového spádu, který byl v experimentální části naměřili. Tato směs je co do kvality nanovláknenné vrstvy daleko horší než zkoumané vzorky s vyšším procentem aditiva.

Polymerní směs se 3 % aditiva, která byla zpracována na hnětacím zařízení vykazovala naopak velmi dobré vlastnosti pro průmyslové zvláknování. Byla tak

nalezena polymerní směs z polypropylenů, kterou je možno zvlákňovat metodou Nanospider z taveniny.

Závěrem lze zkonstatovat, že z hlediska experimentálního i praktického je nejvhodnější polymerní směs umíchaná se 3 hmotnostními procenty aditiva.

Dalším přínosem této diplomové práce je skutečnost, že pro zvlákňování byl použit polypropylen, který byl doposud pro elektrostatické zvlákňování v podstatě nepoužitelný z důvodu vysoké polarity. Byla nalezena polymerní směs z polypropylenu a vhodná technologie přípravy, po které je možné polypropylen zvlákňovat technologií Nanospider.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Materiály firmy Elmarco s.r.o.
- [2] JIRSÁK, O., LUKÁŠ, D., MARTINOVÁ, L., SANETRŇÍK, F., CHALOUPEK, J., RŮŽIČKOVÁ, J., KOŠŤÁKOVÁ, E., HRŮZA, J. Výroba a vlastnosti nanovláken [online]. Technická univerzita v Liberci, 2009. [cit.2011-04-09]. Dostupné na: <https://skripta.ft.tul.cz/databaze/list_kat.cgi?kat=KNT&skr=103&pro=>>
- [3] JIRSÁK, O., RŮŽIČKOVÁ J., LUKÁŠ, D.. Production of properties of Polymeric nanofibres, NANO 2003
- [4] KOŠŤÁLOVÁ, E. Úvod do nanomateriálů a nanotechnologie [online]. Technická univerzita v Liberci, 2009. [cit.2011-04-10]. Dostupné na: <https://skripta.ft.tul.cz/databaze/list_kat.cgi?kat=KNT&skr=183&pro=>>
- [5] MA, P.X., ZHANG, R. Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix. Biomedical mat. Res., 1999.
- [6] KOŠŤÁKOVÁ, E.. Textilní nanomateriály - úvod do textilních nanomateriálů [online]. Technická univerzita v Liberci, 2009. [cit.2011-04-12]. Dostupné na: <https://skripta.ft.tul.cz/databaze/list_kat.cgi?kat=KNT&skr=184&pro=>>
- [7] SODOMKA, L. Simple theoretical considerations to nanofiber spinning. Nanoconi, 2009.
- [8] RŮŽIČKOVÁ, J. Elektrostatické zvlákňování nanovláken. Technická univerzita v Liberci, 2006. 54 s. ISBN 80-7372-066-3.
- [9] KOŠŤÁKOVÁ, E. Úvod do elektrostatického zvlákňování[online]. Technická univerzita v Liberci, 2008. [cit.2011-04-10]. Dostupné na: <https://skripta.ft.tul.cz/databaze/list_kat.cgi?kat=KNT&skr=187&pro=>>
- [10] SMITH, D. DENDRIMER, Supramolecular and Nanoscale Chemistry [online]. Univerzita York. [cit. 2011-04-16]. Dostupné na: <<http://www.york.ac.uk/chemistry/staff/academic/o-s/dsmith/>>>
- [11] Elmarco s.r.o. Presentace firmy Elmarco s.r.o., Liberec.

- [12] Elmarco s.r.o. Technologie Nanospider [online]. Liberec, 2008. Dostupné na: <<http://www.elmarco.com/technology/technologie-nanospider%3Csup%3Etm%3Csup%3E/>>
- [13] HUANG, Z. M., ZHANG, Y. Z., KOTAKI, M. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposite. Composites Science and Technology, 2003.
- [14] Elmarco s.r.o. Technologie Nanospider™ společnosti Elmarco. Liberec
- [15] Elmarco s.r.o. Původní návod k použití NS LAB – M zařízení na výrobu nanovláken z taveniny polymeru, Liberec 2010
- [16] ZAJÍC, J. Metody měření reologických vlastností kapalin [online]. Univerzita Pardubice [cit. 2011-05-03]. Dostupné na: <<http://kf.upce.cz>>
- [17] KREBSOVÁ, M. Nauka o polymerech. VŠST Liberec, 1979.
- [18] BĚHÁLEK, L. Závislost viskozity na smykové rychlosti a tokové křivky pro POM [online]. Technická univerzita v Liberci, 2010. [cit. 2011-05-15]. Dostupné na: <<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/tzn.htm>>
- [19] NOSKIEVIČ, J. Hydromechanika. Vysoká škola báňská v Ostravě, fakulta strojní a elektrotechnická. Ostrava, 1980.
- [20] ČERNOCH, S. Strojně technická příručka XI. Praha: SNTL, 1959.
- [21] SHUMMER, P., TEBEL, K. H. A new elongation rheometer for polymer solutions: 1983, 12, s. 331-347
- [22] Bonech ČR. Relativní vlhkost vzduchu [online]. 2011. [cit. 2011-15-5]. Dostupné na: <<http://www.boneco-cr.cz/o-vzduchu.php>>
- [23] Wikipedie. Elektrická vodivost [online]. 2011. [cit. 2011-05-15]. Dostupné na: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrick%C3%A1_vodivost>

- [24] ZHONG, X.H. KIM, K.S. FANG, D.F.RAN, S.F. HSIAO, B. S. AND CHU. B.:
Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber
membranes: 2000. Polymer, 43, s. 403-412
- [25] Sputter Coater. Sputter Coater SC7 620 [online]. Dostupné na:
<<http://www.sputter-coater.com/Images/sc7620.jpg>>
- [26] LENFELD, P. a kol. Strojírenská technologie – vybrané prezentace, Technická
univerzita v Liberci, 2008, ISBN 978-80-7372-326-2
- [27] Prezentace studentů. Charakteristika, přehled vlastností vybraných polymerů a
jejich aplikace [online]. Technická univerzita v Liberci, 2009. [cit. 2011-05-17].
Dostupné na: <<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/informace.htm>>
- [28] KREBS, J. Teorie zpracování nekovových materiálů. Technická univerzita
v Liberci, 2006.
- [29] BĚHÁLEK L. Stereospecifická polymerace: Technická univerzita v Liberci,
2004.
- [30] Sigma-Aldrich. Tributylhexadecylphosphoniumbromid [online]. 2010. [cit.
2011-05-16]. Dostupné na:
<[http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=52353|FLUKA
&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=52353|FLUKA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC)>
- [31] Neenah Gressner. Materiálový list L4-6a15HP2, 2004
- [32] DSM. DSM Xplore 15 ml Micro-compounder [online]. 2009.[cit. 2011-05-18].
Dostupné na: <http://www.xplore-together.com/15ml_compounder.htm>
- [33] DSM. Micro - 15 , 2010. Propagační brožura.
- [34] Elmarco s.r.o. Nanospider NS LAB - M [online]. [cit. 2011-05-19]. Dostupné
na: <<http://www.elmarco.com/products/ns-lab-produkty/>>
- [35] Textest. Air Permeability Tester FX 3300 LABOTESTER III [online]. [cit.
2011-05-19]. Dostupné na: <http://www.textest.ch/pages_en/3300-III_en.htm>

[36] Radwag. Analytické váhy [online]. [cit. 2011-05-20]. Dostupné na:

<<http://www.vahy-radwag.cz/kategorie/4-analyticke-vahy->>

[37] Clariant. PP 6500 [online]. [2011-05-21]. Dostupné na:

<<http://www.exolit.com/pa/ProductDataSheets.nsf/www/DS-OSTS-7SHEEY?open>>

[38] Clariant. PP6102 [online]. [2011-05-21]. Dostupné na:

<<http://www.exolit.com/C1256A2A001CD33A/vwWebPDSbyID/302449C623C6BA40C125762C0033E1A7>>

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1.....	Kopie materiálového listu podkladového materiálu užitého v experimentální části práce.....	1
Příloha 2.....	Snímky z elektronového mikroskopu.....	2 - 8

PŘÍLOHA 1



DATENBLATT / DATA SHEET

Sorte: L4-6i15HP2
Grade:

Harzsystem: HP2 - Acrylatharz
gehärtet
resin system: HP2 - acrylic resin
cured

Oberfläche: glatt
surface: plain

Technische Daten Technical Data

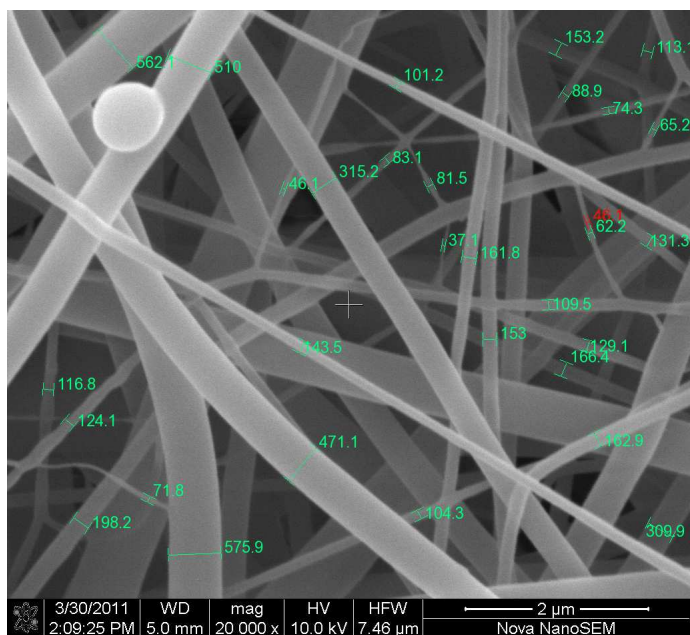
Sollwert: 3s
Target:

Flächenmasse Grammage	g/m ²	112	± 5
Dicke Thickness	mm	0,41	± 0,05
Berstfestigkeit Bursting strength	kPa	> 180	
Grösste Pore Max. pore	µm	< 58	
Viele Poren Many pores	µm	45	± 5
Luftdurchlässigkeit bei 200Pa Air permeability at 200Pa	l/(m ² *s)	280	± 40
Harzgehalt Resin content	%	15	± 3

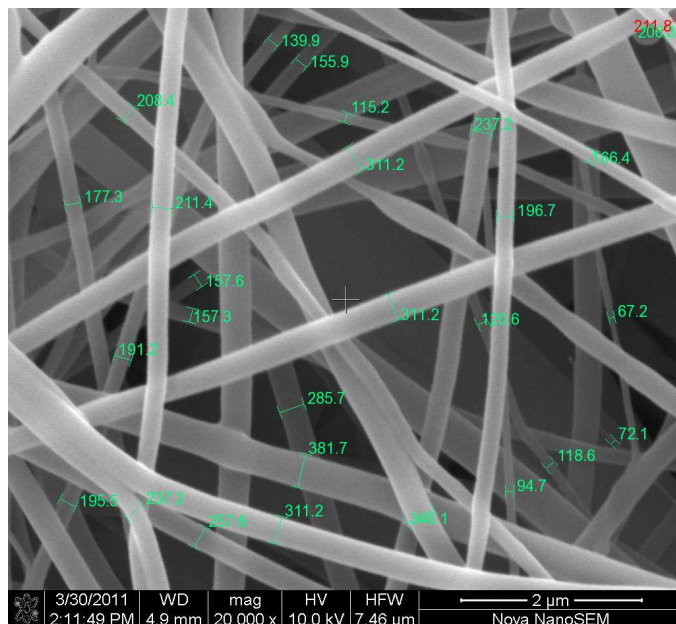
erstellt:	Unterschrift:	Ausgabe:
Viehweger		05/2006

*Příloha č.1-1: Kopie materiálového listu podkladového materiálu užíteho
v experimentální části práce.*

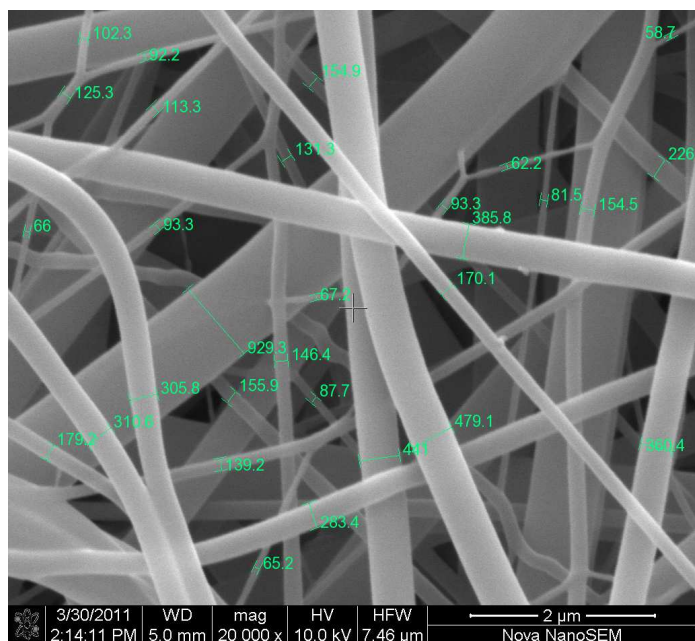
PŘÍLOHA 2



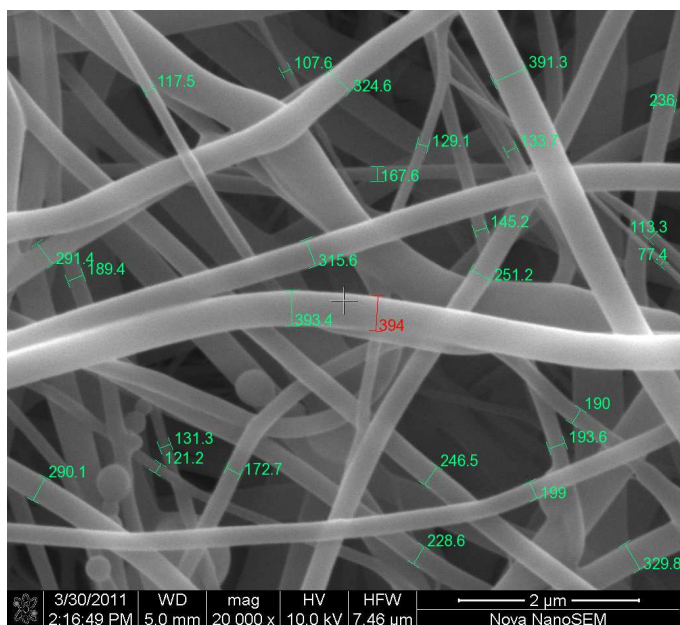
Příloha č.2-1: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000xna začátku vzorku číslo 1.



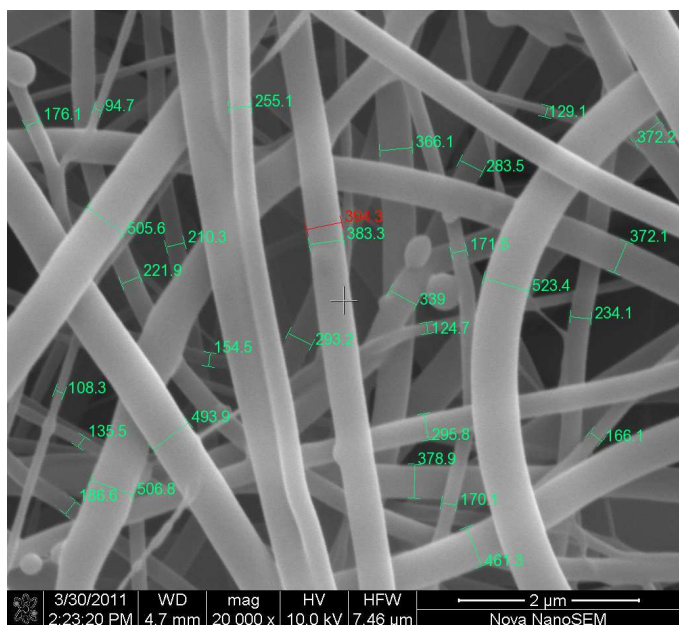
Příloha č.2-2: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na konci vzorku číslo 1.



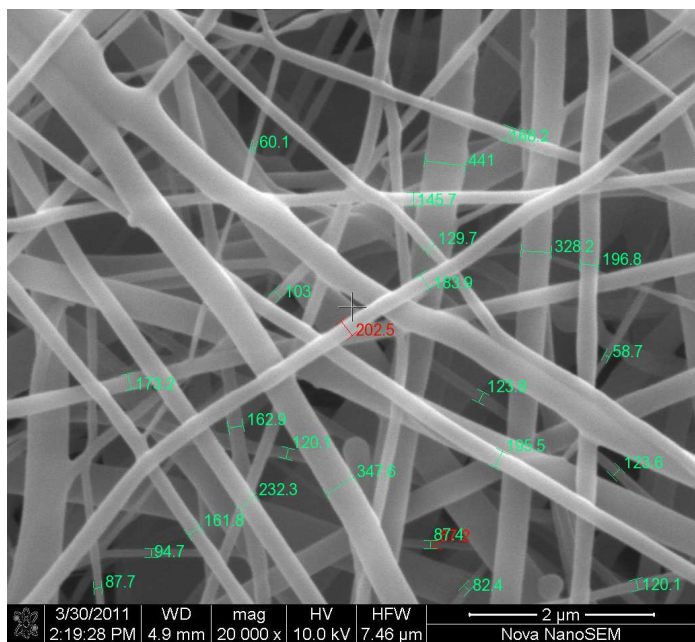
Příloha č.2-3: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na začátku vzorku číslo 2.



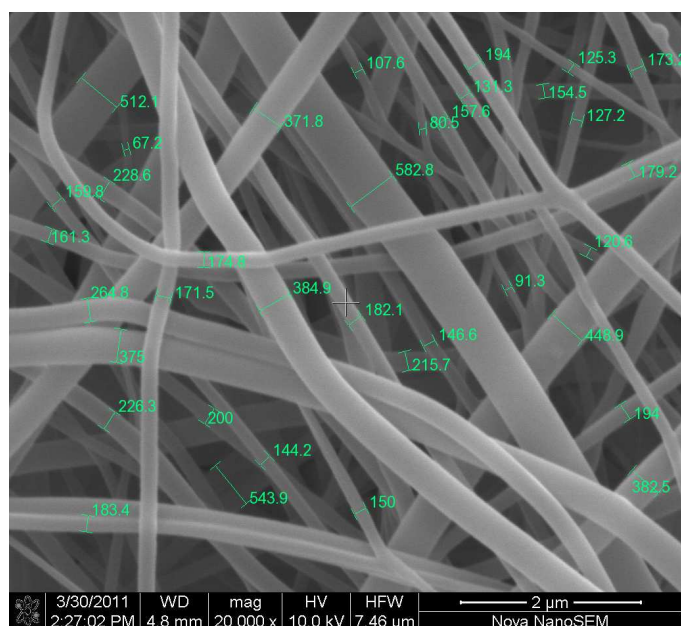
Příloha č.2-4: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na konci vzorku číslo 2.



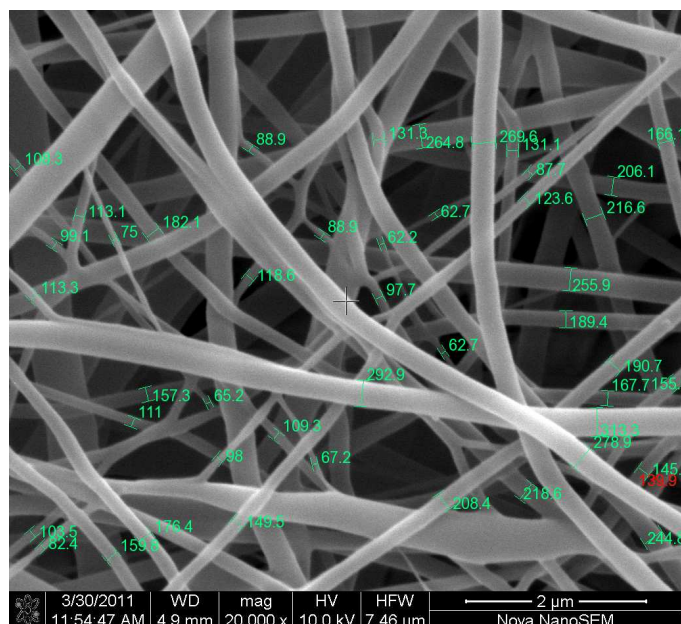
Příloha č.2-5: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na začátku vzorku číslo 3.



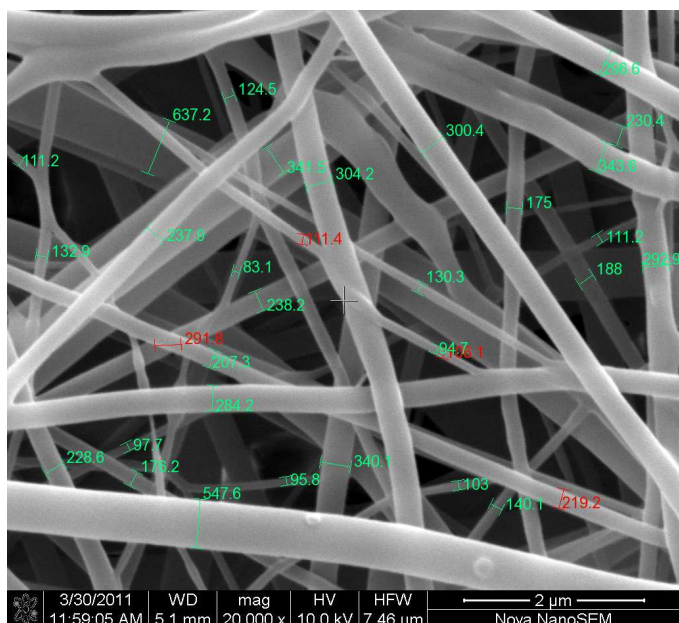
Příloha č.2-6: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na konci vzorku číslo 3.



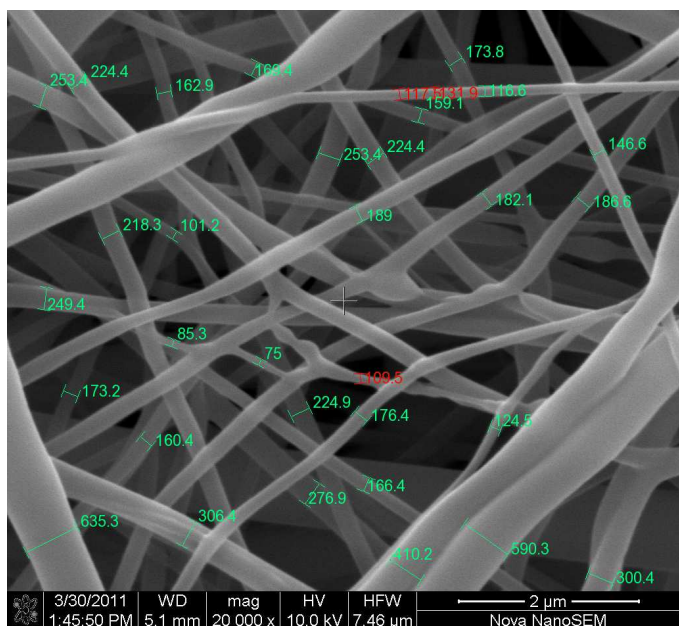
Příloha č.2-7: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na začátku vzorku číslo 4.



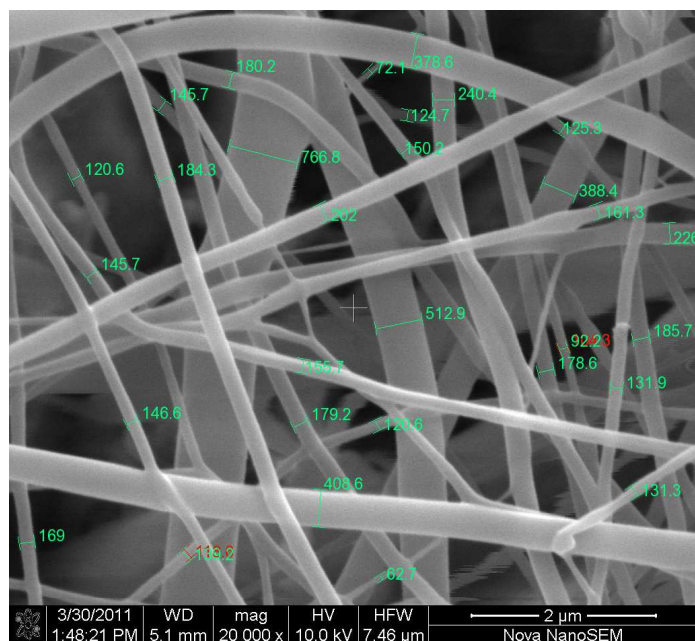
Příloha č.2-8: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na konci vzorku číslo 4.



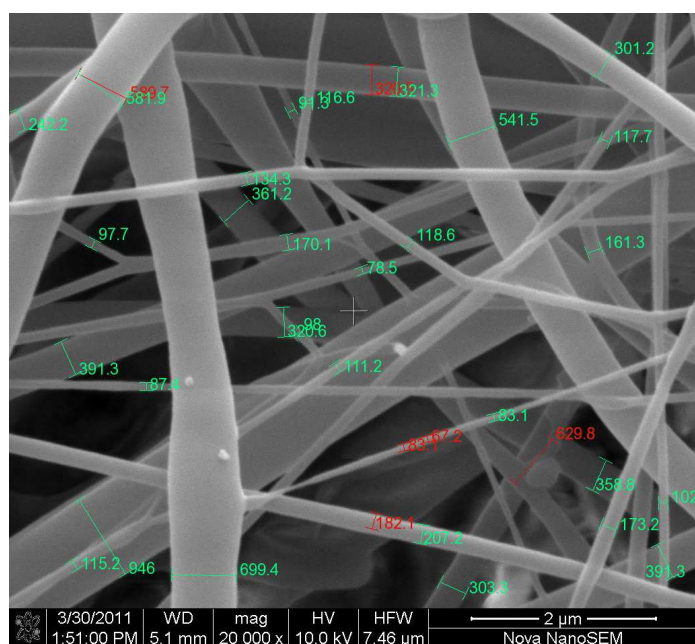
Příloha č.2-9: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na začátku vzorku číslo 5.



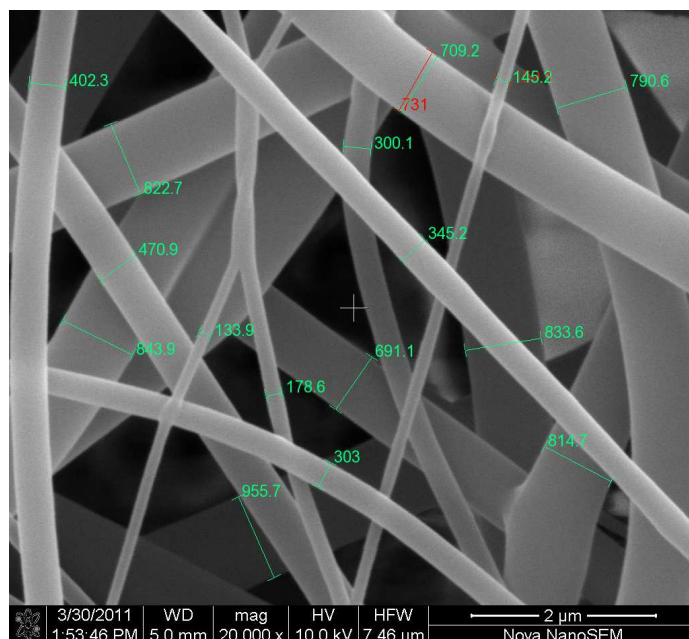
Příloha č.2-10: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na konci vzorku číslo 5.



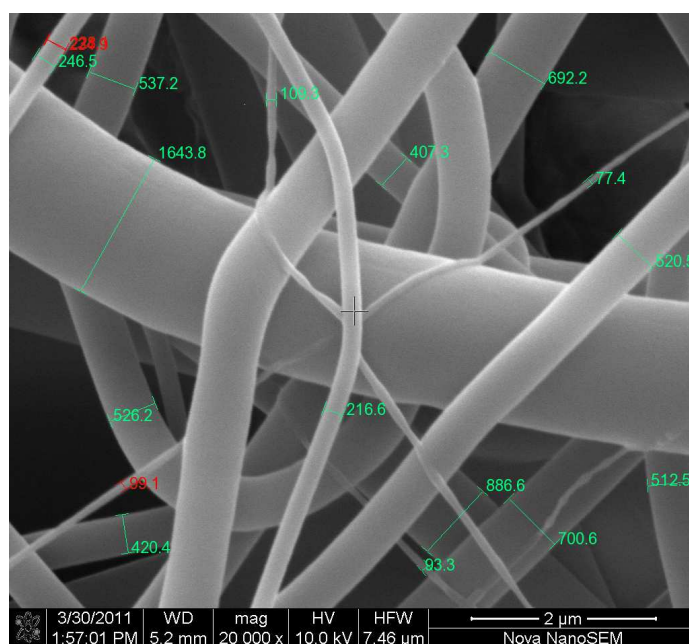
Příloha č.2-11: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na začátku vzorku číslo 6.



Příloha č.2-12: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na konci vzorku číslo 6.



Příloha č.2-13: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na začátku vzorku číslo 7.



Příloha č.2-14: Snímek z elektronového mikroskopu při zvětšení 20000x na konci vzorku číslo 7.

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

27.5.2011

Declaration

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. Applies to my thesis in full, in particular Section 60, School Work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purposes of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my thesis to the full amount.

I compiled the thesis on my own with use of the acknowledged sources and on the basis of consultation with the head of the thesis and a consultant.

27.5.2011